AUG 1 1927
Not to be
Office -

Physikalische Zeitschrift

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgeber:

Prof. Dr. **P. Debye**, Prof. Dr. **F. Harms** und Prof. Dr. **R. Seeliger**

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von drei bis vier Bogen und wird vierteljährlich für Reichsmark 11.— postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis $ 3.— vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland Reichsmark 9.—, im Ausland $ 2.60. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen werden für die einmal gespaltene Millimeterzeile mit Reichsmark —.35, Beilagen mit Reichsmark 60.— berechnet.

Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. F. Harms, Würzburg, Bismarckstr. 1, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Loitzerstr. 43, führt. Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

No. 13. Ausgegeben am 1. Juli 1927. No. 737. Printed in Germany. 28. Jahrgang.

INHALT:

Originalmitteilungen:

O. Flachsbart, Neue Untersuchungen über den Luftwiderstand von Kugeln. S. 461—469.

M. N. Saha, Über ein neues Schema für den Atomaufbau. S. 469—473.

K. Lichtenecker, Bemerkung, den Zusammenhang zwischen Schmelzwärme und spezifischer Wärme betreffend. S. 473—475.

N. v. Kolossowsky, Thermodynamische Notwendigkeit der Gasentartung. S. 475—476.

K. Strehl, Mittelfehler und Wellenoptik. S. 476—478.

N. Seljakow und M. Korsunski, Über den Nachweis der Ekamangane. S. 478—479.

Zusammenfassende Berichte:

R. Mecke und M. Guillery, Bandenspektra. II. S. 479—492.

Besprechungen:

F. Haber, Aus Leben und Beruf. S. 492.

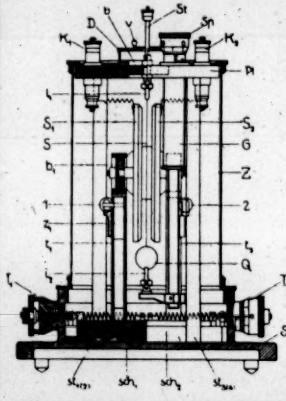
Tagesereignisse. S. 492.

Personalien. S. 492.

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

Phys.-mech. Institut von Prof. Dr. M. Th. Edelmann & Sohn,

München.



Saiten-Elektrometer

nach Lutz-Edelmann (neue Form).

C. W. Lutz, Physik. Zeitschrift, 24. Jahrgang. 1923. Seite 166—170.

Katalog 30, Spezialliste No. 32 über Saitengalvanometer und Registrierapparate, Spezialliste No. 31 über einfache Präzisionsschulapparate gratis und franko.

Report on

SERIES IN LINE SPECTRA

by

Professor ALFRED FOWLER, F.R.S.

192 Seiten mit fünf Tafeln

Preis brosch. sh 12/6, geb. in Leinen sh 15/6

Porto je 6 d extra

Die "Physical Society" kündigt den Neudruck dieses wertvollen Berichts Prof. Fowlers an, der ursprünglich in den "Proceedings of the Society" erschien.

Exemplare bestelle man bei der "Fleetway Press", Ltd, 3—9 Dane Street, High Holborn W.C. 1.

Eingegangene Bücher.

(Eingehende Besprechung vorbehalten. Rücksendung nicht besprochener Bücher erfolgt in keinem Falle.)

Atti della Pontificia Accademia delle Scienze nuovi lincei anno 79 (1925—1926). sess. I—VII. 4°. Roma, Scuola Tipografica Pio X. 1926.

Cohn, E., Das elektromagnetische Feld. 2. völlig neubearbeitete Aufl. 8°. VI u. 366 S. Mit 41 Abb. Berlin, J. Springer. 1927. Geb. M. 24.—.

Driesch, H., Metaphysik der Natur. (Handbuch der Philosophie.) 8°. 95 S. München u. Berlin, R. Oldenbourg. 1927. M. 4.50.

Emming, A., Eine Umwälzung in der Mathematik. 8°. 76 S. München, Richard Pflaum A.-G. 1927. M. 3.20.

Fladt, K., Gewöhnliche Differentialgleichungen (Math.-physik. Bbl. Bd. 72). kl. 8°. 67 S. Mit 8 Fig. Leipzig-Berlin, B. G. Teubner. 1927. M. 1.20.

Wir suchen für Entwicklungsarbeiten im Kabellaboratorium

jüngeren Diplomingenieur oder Physiker

Herren mit einiger Erfahrung auf dem Gebiet des Fernmeldewesens werden bevorzugt. Angebote mit Bild, Lebenslauf und Zeugnisabschriften erbeten an

Süddeutsche Telefon-Apparate-Kabel- und Drahtwerke A.-G., Nürnberg

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

No. 13. 1. Juli 1927. Redaktionsschluß für No. 14 am 10. Juli 1927. 28. Jahrgang.

INHALT:

Originalmitteilungen:

O. Flachsbart, Neue Untersuchungen über den Luftwiderstand von Kugeln. S. 461.

Megh Nad Saha, Über ein neues Schema für den Atomaufbau. S. 469.

K. Lichtenecker, Bemerkung, den Zusammenhang zwischen Schmelzwärme und spezifischer Wärme betreffend. S. 473.

N. v. Kolossowsky, Thermodynamische Notwendigkeit der Gasentartung. S. 475.

K. Strehl, Mittelfehler und Wellenoptik. S. 476.

N. Seljakow und M. Korsunski, Über den Nachweis der Ekamangane. S. 478.

Zusammenfassende Berichte:

R. Mecke und M. Guillery, Bandenspektra. II. S. 479.

Besprechungen:

F. Haber, Aus Leben und Beruf. S. 492.

Tagesereignisse. S. 492.

Personalien. S. 492.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Neue Untersuchungen über den Luftwiderstand von Kugeln.

Von O. Flachsbart.

(Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Strömungsforschung, Göttingen.)

Die Ähnlichkeitsmechanik lehrt, daß in einer inkompressiblen, zähen Flüssigkeit zwei Strömungsvorgänge, für deren Verlauf nicht die Schwerkraft, sondern die Beziehung zwischen Trägheits- und Reibungskräften eine maßgebliche Rolle spielt, dann und nur dann dynamisch ähnlich verlaufen — geometrische Ähnlichkeit der Modelle vorausgesetzt —, wenn in beiden Fällen das Verhältnis der Trägheits- zu den Reibungskräften, d. i. die Reynoldssche Zahl R den gleichen Wert hat[1]). Stellt man daher das Ergebnis zweier Messungen, für die diese Bedingung erfüllt ist, maßfrei dar — d. h. für die Messung eines Widerstandes in der bekannten Form

$$c_w = \frac{W}{\frac{\varrho}{2} v^2 F}$$

(W = Widerstand, ϱ = Flüssigkeitsdichte, v = Strömungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit relativ zum Modell, F = Hauptspantfläche des Modells) —, so müssen für gleiche R-Werte gleiche c_w-Werte erwartet werden.

Diese für die experimentelle Strömungsphysik grundlegende Gesetzmäßigkeit hat durch ein umfangreiches Versuchsmaterial durchweg ihre Bestätigung erfahren. Um so auffallender ist es, daß eines der ältesten Versuchsobjekte der Hydrodynamik, die Kugel, ihr nicht gehorcht oder zu gehorchen scheint. Vergleicht man die bekannt gewordenen Kugelmessungen, von denen eine Anzahl neuerer in Fig. 1 zusammengestellt ist[1]), so zeigt sich, daß sie sich durchaus nicht decken. Ursache der starken Verschiedenheit kann offenbar nur sein: entweder die Nichterfüllung der Bedingung geometrischer Modellähnlichkeit oder die Möglichkeit, daß das Reynoldssche Ähnlichkeitsgesetz nicht alle Faktoren erfaßt, die die Strömung beeinflussen. Da nun jede geometrische Kugel jeder anderen geometrisch ähnlich ist, Unähnlichkeiten der Modellkugeln voneinander also nur von kleinen Anfertigungsungenauigkeiten herrühren können, die die starken Abweichungen der Ergebnisse nicht erklären, so muß (wenigstens für den Fall der Kugel) geschlossen werden, daß das R-Gesetz eine notwendige, aber nicht ausreichende Bedingung für

1) $R = \frac{vl}{\nu}$ (v = Strömungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit relativ zum Modell; l = charakteristisches Längenmaß des Modelles, für Kugeln im folgenden Kugeldurchmesser D; ν = kinematische Zähigkeit der Flüssigkeit $= \frac{\text{dyn. Zähigkeit}}{\text{Dichte}}$).

1) Die einzelnen Kurven sind folgenden Quellen entnommen (in runden Klammern sind die Durchmesser der untersuchten Kugeln angegeben): Eiffel [1] (D = 24,4 cm), NPL = Nat. Phys. Lab.: British Advisory Committee, R. and M. Nr. 190, zitiert in [9] (D nicht angegeben), Göttingen 1923 [4] (D = 28,25 cm); H. Krey [8] (D = 20 cm, schwaches Schleppgestänge), Wieselsberger Japan 1925 [7] (D = 20 cm); die 3 amerik. Messungen entstammen [9] (D = 20 cm).

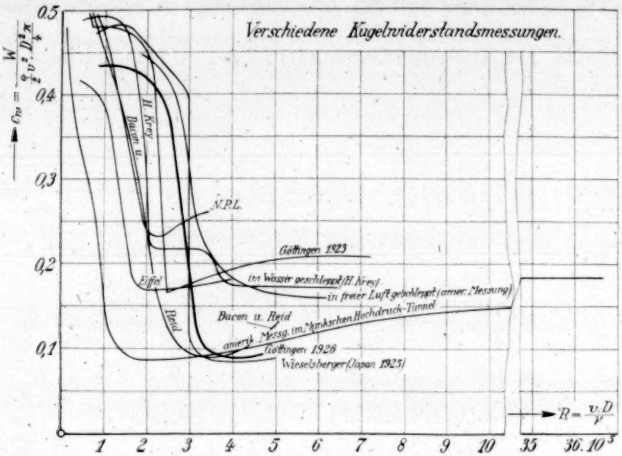


Fig. 1.

die dynamische Ähnlichkeit der Strömungsvorgänge ist. Dabei ist vorausgesetzt, daß sich die geometrische Ähnlichkeit nur auf das Modell selbst, nicht auch auf Modellaufhängung und Turbulenzstruktur des Luftstroms erstreckt. Die im folgenden mitgeteilten Untersuchungen über

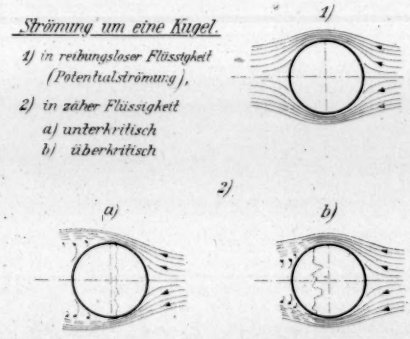


Fig. 2.

die Ursache der Abweichung verschiedener Kugelmessungen voneinander klären zugleich diese Frage.

Alle Widerstandskurven der Fig. 1 zeigen trotz ihrer Verschiedenartigkeit etwas typisch Gemeinsames: zunächst großes c_w, dann bei wachsendem R mehr oder minder plötzlicher Abfall auf kleines c_u. Es tritt also in Analogie zur Strömung in Rohren und an Platten eine kritische Reynoldssche Zahl bzw. ein kritischer Zahlbereich auf, der deutlich den unterkritischen vom oberkritischen Bereich der c_w-Kurve trennt. Dieser von Eiffel entdeckte typische Verlauf der Kugelwiderstandskurve, der zunächst dadurch überrascht, daß das c_w bei größeren Geschwindigkeiten erheblich kleiner wird, fand 1914 durch Prandtl seine Erklärung [2]. Dem Übergang von der unterkritischen in die oberkritische Phase entspricht ein Umschlagen des zunächst laminaren Strömungszustandes der verzögert fließenden körpernahen Flüssigkeitsschicht, der sog. Grenzschicht, in den turbulenten Zustand und eine Wanderung der Strömungsablösung von einem Breitenkreis einige Bogengrade vor dem Äquator auf einen Breitenkreis hinter dem Äquator[1]. Diese Verlegung der Ablösung hinter den Äquator bedingt eine Verkleinerung des Totwassergebietes hinter der Kugel und damit das Absinken des Kugelwiderstandes (vgl. Fig. 2).

Der ursächliche Zusammenhang zwischen Ablösungswanderung und Änderung der Strömungsart in der Grenzschicht ist nun anschaulich gesprochen der: die Außenströmung nimmt die gebremste Grenzschicht infolge der Flüssigkeits-

1) Die Ablösung erfolgt dabei nicht präzis auf einer Kreislinie; sie schwankt, zungenartig ausgreifend, um einen mittleren Ablösungskreis.

reibung gegen den Druckanstieg mit, und zwar um so weiter, je größer die Schleppwirkung der einen auf die andere ist. Offenbar wird diese Schleppwirkung am kleinsten, wenn sich Grenzschicht und Außenströmung beide im laminaren Zustand befinden (laminare oder wirkliche Reibung, Impulstransport nur durch Wärmebewegung der Moleküle), sie wächst, wenn die Strömungen turbulent werden (turbulente oder scheinbare Reibung, Impulstransport durch turbulente Mischbewegung; infolge der Impulskonvektion gewissermaßen Verzahnung beider Strömungen). Hierzwischen sind alle möglichen Einzelfälle eingeschlossen, vor allem die, in denen wie bei Modellversuchen durch Aufhängeorgane örtliche Störungen in der Außen- oder Grenzschichtströmung oder in beiden das Gesamtbild beeinflussen. Für eine Untersuchung solcher Verhältnisse ist es daher gegeben, getrennt den Einfluß von Eingriffen in die Grenzschicht einerseits, in die Außenströmung andererseits zu untersuchen. Diese Teilung liegt auch den zu beschreibenden Kugelversuchen zugrunde, die in erster Linie die Abhängigkeit des gemessenen

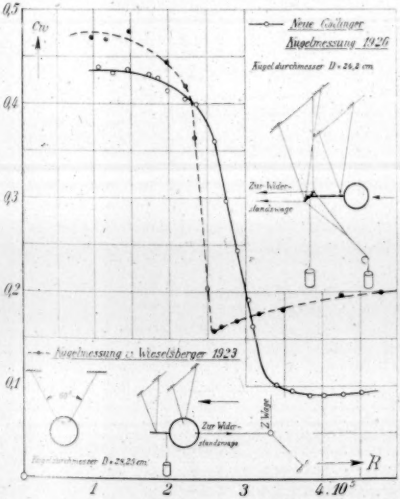


Fig. 3.

Kugelwiderstandes von der Modellaufhängung untersuchen sollten und die sich ihrem Gegenstand nach an ältere Untersuchungen Eiffels [1] und an die neuere von Bacon und Reid [9] anschließen.

Es galt zunächst, eine möglichst einwandfreie Bezugsmessung zu gewinnen. Als Versuchsobjekt diente eine glatt polierte Kugel aus Lindenholz von 24,2 cm äußerem Durchmesser und etwa 5 cm Wandstärke. Sie wurde gemessen im kleinen Windkanal der Aerodynamischen Versuchsanstalt Göttingen, dessen freier Strahl 1,20 m Durchmesser hat und in dem maximal eine Windgeschwindigkeit von rd. 30 m/sec zu erzeugen ist. Befestigt wurde die Kugel an einem im rückwärtigen Staupunkt eingesetzten 2 cm starken und etwa 30 cm herausstehenden Rundeisen, an dem sämtliche Befestigungs- und Verspannungsdrähte usw. angriffen, so daß die Kugel selbst, abgesehen von dem im Totwasser liegenden Rundeisenstab, eine vollständig glatte, ungestörte Oberfläche aufwies und auch vor der Kugel jede Störung durch Aufhängeorgane vermieden war (Fig. 3). Mit dieser Aufhängung, deren Eigenwiderstand bestimmt wurde, indem man den Rundeisenstab an der Kugel durchtrennte und die Kugel mit einer Hilfsbefestigung als Blende an ihrer Stelle beließ, wurde die in Fig. 2 ausgezogen dargestellte, im Verlauf der ganzen Versuchsreihe mehrmals kontrollierte Widerstandskurve der Kugel ermittelt. Aus der Fig. 1, in die sie übertragen wurde, erkennt man, daß sie im Vergleich zu sonstigen Messungen einen niedrigen unterkritischen c_w-Wert hat und neben einer neuen, in Japan ausgeführten Messung Wieselsbergers, mit der allein die neue Göttinger Messung eine stärkere Verwandtschaft hat (und einer wohl kaum sehr zuverlässigen, durch Schleppen einer Kugel mittels Flugzeugs gewonnenen amerikanischen Messung), den bislang höchsten kritischen R-Wert aufweist, etwa $R \sim 300\,000$.

Diese neue Göttinger Kugelmessung stimmt nun insbesondere sehr wenig mit der vor mehreren Jahren am gleichen Ort ausgeführten Messung überein (vgl. Fig. 3), mit der der Vergleich an und für sich besonders nahe lag und für den Verfasser um so näher liegen mußte, als die Bedingungen, unter denen jene Messung durchgeführt wurde, vor allem die Einzelheiten der Modellaufhängung genau bekannt waren. Damals war, wie Fig. 2 zeigt, eine Aufhängung verwandt worden, bei der einzelne Teile vor der Kugel lagen, andere Teile außer am rückwärtigen, auch am vorderen Staupunkt der Kugel und in der Nähe ihres Äquators angriffen. Trotz der Feinheit aller dieser Teile, deren Einfluß auf den Kugelwiderstand abgesehen von ihrem bei der Auswertung berücksichtigten Eigenwiderstand seinerzeit als vernachlässigbar klein angesehen wurde, konnte nur auf diese Art der Aufhängung als die Ursache der Abweichung des Ergebnisses geschlossen werden. Die weiteren Experimente, die diese Vermutung bestätigt haben,

sind daher zunächst auf diesen speziellen Fall hin unternommen worden, indem der Einfluß der einzelnen Teile der früheren Aufhängung nacheinander an der störungsfrei befestigten

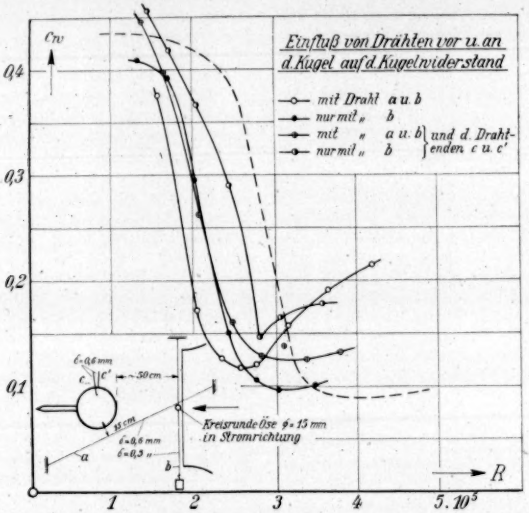


Fig. 4.

Kugel untersucht wurde. Sie wurden ergänzt durch Untersuchung des Einflusses einer der für Modellaufhängungen viel benutzten Schraubösen und eines seitlich aus der Kugel in verschiedenen Stellungen herausstehenden Stabes (etwa als Nachahmung der sowohl bei Anblas- wie bei Schleppversuchen benutzten Gestängebefestigung des Modelles). Hiermit waren örtliche Störungen in der Grenzschicht und in der Außenströmung untersucht. Abschließend wurde der Einfluß von Änderungen des Gesamtzustandes beider Strömungen auf den Kugelwiderstand geprüft.

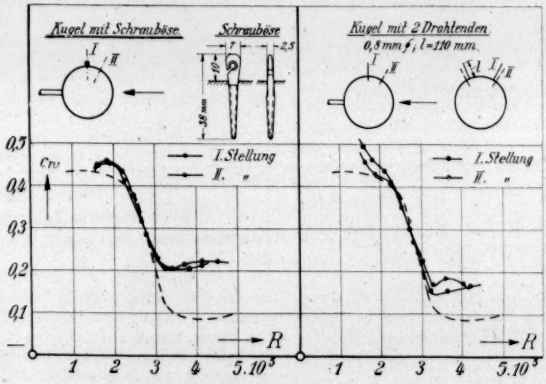


Fig. 5.

Die wesentlichen Ergebnisse sind in den Figuren 4 bis 7 dargestellt. Man ersieht daraus folgendes:

1. Störungen vor der Kugel und zwar schon einzelne dünne Drähte beeinflussen in erster Linie die kritische Reynoldssche Zahl; sie erniedrigen R_{krit} [1]).

2. Störungen an der Kugel vergrößern, ohne R_{krit} merklich zu beeinflussen, den Kugelwiderstand. (Fig. 5.) Zwei dünne Drahtenden in oder vor dem Äquator angebracht, ergeben im übercritischen Bereich eine Vergrößerung des c_w um fast 100 Proz., eine einzige Schrauböse entsprechend angebracht eine Vergrößerung um 130 Proz. (eine Schrauböse im vorderen Staupunkt angebracht blieb einflußlos)[2]). Daß von feineren örtlichen Störungen nur solche vor der Kugel R_{krit} beeinflussen, macht Fig. 6[1]) sehr anschaulich: Das Rundeisen ändert R_{krit} merklich erst in seiner Stellung d im vorderen Staupunkt, da in dieser Stellung das der Strömung zugewandte Ende des Stabes turbulenzbildend innerhalb des Teiles des Luftstromes wirkt, der kurz darauf die Kugel anströmt.

3. Größere Eingriffe in die Kugelgrenzschicht ändern gleichfalls R_{krit}. So läßt ein vor dem Äquator aufgesetzter dünner Drahtring

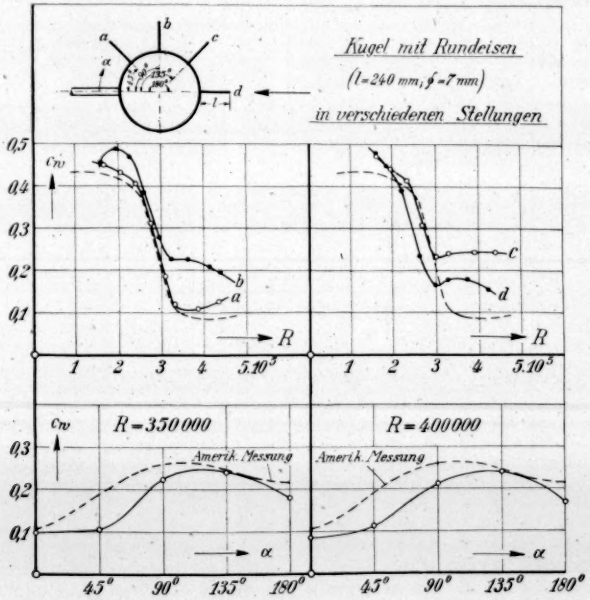


Fig. 6.

[1]) Es wurde neben dem Einfluß des 5/10 mm-Drahtes b mit Öse (vgl. Fig. 4) auch der dieses Drahtes ohne Öse untersucht, ferner auch der Einfluß eines einzelnen 3/10 mm-Drahtes. Die Ergebnisse unterscheiden sich nur wenig voneinander.

[2]) Entsprechende Ergebnisse mit einer ähnlichen Versuchsanordnung gewannen Bacon und Reid [9]. Vgl. hierzu und zu dem folgenden auch Eiffel [1], S. 90, Fußnote 1.

[1]) Die in dieser Figur unten zum Vergleich eingetragene Messung entstammt [9]. Sie wurde in der Art gewonnen, daß man die Kugel in einer Horizontalebene um den Vertikalarm der Balancebefestigung (s. Fußn. 2, S. 467[1]) als Drehachse drehte. Da nicht genau zu ermitteln war, für welches überkritische R sie gewonnen wurde, ist sie in die beiden unteren Diagramme der Fig. 6 eingetragen worden.

[2]) Dieses Experiment ist bekannt als Prandtl-Wieselsbergersches experimentum crucis zum Nachweis der mitgeteilten Deutung der c_w-Kurve (Umschlag der Grenz-

im ganzen — etwa durch Siebe — sehr turbulent, so ändert sich dieser Zustand sofort; man erhält eine kritische R-Zahl und zwar angenähert von der Größe, wie sie sich ohne Drahtring bei gleicher Turbulenz ergibt. Der Drahtring wirkt dann fast nur noch widerstandsvermehrend.

4. Turbulenz des ankommenden Luftstroms — hervorgerufen etwa wieder durch ein Drahtnetz (Fig. 7) — bewirkt, wie das aus früheren Versuchen bereits bekannt ist, Erniedrigung des

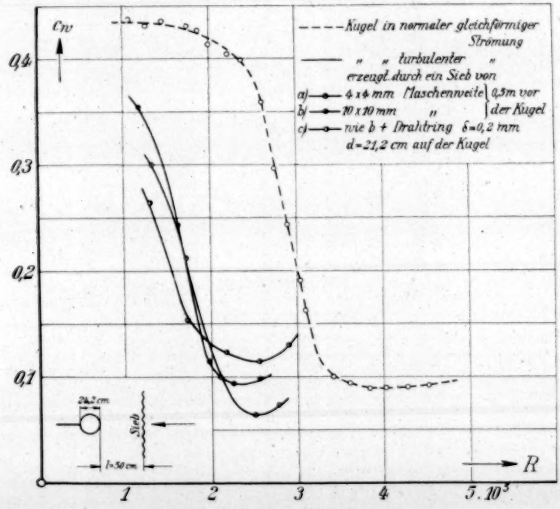


Fig. 7.

kritischen R-Wertes und unter Umständen zugleich, wie in Bestätigung früherer Göttinger [5] und neuerer amerikanischer Messungen [9] festgestellt wurde, Verkleinerung des überkritischen c_w[1]). Das letztere hängt außer von der Feinheit der Maschenteilung des Siebes von dem durch das Netzwerk verursachten Druckabfall ab und bedarf zur Klärung noch einer besonderen Untersuchung. Immerhin ist es interessant, aus den vorgelegten Versuchsergebnissen zu ersehen, daß sich mit dem einfachen Mittel der Turbulenzerzeugung im ankommenden Luftstrom mittels eines Siebes der Ablösungspunkt der Strömung soweit an den hinteren Kugelstaupunkt rücken und damit das überkritische c_w der Kugel so stark verkleinern läßt, wie das bislang nur mit Hilfe der Grenzschichtabsaugung möglich gewesen ist [10].

Die Erklärung der gemachten Beobachtungen ist, soweit sie auf Änderungen der Gesamtstruktur der Außen- bzw. der Grenzschichtströmung zurückgehen, bereits oben mit dem über dem Mechanismus der Kugelströmung und das Ineinandergreifen der Grenzschicht und der Außenströmung Gesagten gegeben. Für die auffallenden Wirkungen geringer örtlicher Störungen vor und an der Kugel läßt sich dagegen eine hinreichende Erklärung vorerst nicht beibringen. Die Wirkung eines dünnen Drahtes vor der Kugel wird immerhin in gewissem Maß verständlich, da es bekannt ist, daß sich das Störungsgebiet hinter einem Zylinder im unterkritischen Zustande — als solcher wirkt ja der dünne Draht — stark und unruhig aus-

schicht vom laminaren in den turbulenten Zustand). Der Drahtring macht die Grenzschicht künstlich turbulent und bewirkt so vorzeitiges Absinken des Kugelwiderstandes. Statt des früher verwandten Ringes aus 1 mm-Draht wurde diesmal ein Ring aus nur 0,2 mm-Draht benutzt.

1) Die Ablösung rückt dabei immer weiter zum hinteren Staupunkt, d. h. das Strömungsbild nähert sich im Mittel mehr und mehr dem der reinen Potentialströmung. Die Luft verhält sich dabei infolge der von der starken Turbulenz herrührenden großen (scheinbaren) Zähigkeit wie eine der Flüssigkeiten mit großer Reibung, für die bekannt ist, daß Strömungsvorgänge in ihnen eine weitgehende Annäherung an die Potentialströmung liefern. (Vgl. die Hele-Shawschen Versuche zur Demonstration von Potentialströmungen. H.-S. Investigation of the nature of surface resistance of water etc. Trans. Inst. Nav. Arch. 1898. Bd. II.)

breitet, jedenfalls merklich stärker und unruhiger als hinter einem Zylinder im überkritischen Zustande (man vergleiche dazu die in [4] S. 73 ff. mitgeteilten, mit Hilfe eines selbstaufzeichnenden Druckschreibers gewonnenen Druckverteilungsmessungen hinter einem Zylinder). Daß aber eine Schrauböse oder zwei dünne Drahtenden an der Kugel, die vermöge ihres reinen Eigenwiderstandes das c_w um etwa $^1/_2$ Proz. vergrößern würden, es um 130 Proz. bzw. 100 Proz. vermehren, ist vorläufig, da es an genügender Einsicht in den Mechanismus der Grenzschichtströmung fehlt, nicht einwandfrei zu erklären. Umso wesentlicher ist die Kenntnis der experimentellen Tatsache.

Unter den Folgerungen aus den gewonnenen Versuchsergebnissen steht an erster Stelle natürlich die Aufklärung der Abweichung der Göttinger Kugelmessung 1923 von der jetzigen. Die alte Aufhängung ist trotz ihrer Feinheit eben doch nicht einwandfrei gewesen; die Drähte vor dem Modell dürften die Abweichung im R_{krit}, die Drähte am Modell diejenige im c_w bedingt haben. Weiterhin aber kann gefolgert werden, daß die z. T. außerordentlich starken Verschiedenheiten der übrigen Kugelmessungen — mit einer gleich noch zu besprechenden Einschränkung bezüglich des R_{krit} — auf Verschiedenheiten der Aufhängungen zurückgehen[1]). Für die Versuchspraxis ergibt sich daraus die Notwendigkeit, bei Versuchen an Kugeln und darüber hinaus grundsätzlich an allen Körpern, die der Strömung nicht durch scharfe Kanten wohldefinierte Ablösungsstellen aufzwingen, für eine Modellbefestigung zu sorgen, die Störungen auch durch feinste Aufhängeorgane vor und an den Körpern (abgesehen, wie es wohl unvermeidlich aber unschädlich ist, von deren rückwärtigem Staupunkt) vermeidet[2]). Unter Beachtung dieser Vorsicht wird man aus den verschiedensten Laboratorien Messungen erwarten können, die hinsichtlich ihres typischen Verlaufs und ihrer c_w-Werte Übereinstimmung ergeben. Unvermeidlich aber bleiben zufolge der verschiedenen Turbulenz in den verschiedenen Kanälen Abweichungen im R_{krit}. Das Reynoldssche Ähnlichkeitsgesetz erfaßt nur die laminare Zähigkeit, nicht die virtuelle des turbulenten Luftstromes, die, wie hier experimentell bestätigt wurde, von entscheidendem Einfluß auf R_{krit} ist. Das R-Gesetz ist mithin für turbulente Strömung — grundsätzlich in jedem Fall, praktisch nur in den Fällen, in denen man es mit Körperumströmungen ohne scharfe Ablösungsstellen zu tun hat — keine hinreichende Ähnlichkeitsbedingung. Wie man leicht übersieht, muß es an einer solchen fehlen, solange keine Möglichkeit der zahlenmäßigen Charakterisierung des Turbulenzgrades besteht. Aber da nun nach Klärung des Einflusses der Aufhängung die Turbulenz des Luftstromes das Einzige ist, das die Ergebnisse der Kugelmessungen voneinander abweichen läßt, kann ein früher von Prandtl gemachter Vorschlag [3] jetzt mit Aussicht auf Erfolg aufgegriffen werden: Kugelwiderstandsmessungen, insbesondere das R_{krit} als Turbulenzcharakteristik von Windkanälen zu benutzen[1]). Die Eindeutigkeit dieser Charakteristiken setzt allerdings voraus, daß in die Bedingung der geometrischen Ähnlichkeit der Modelle auch die Ähnlichkeit ihrer Oberflächenrauhigkeit eingeschlossen ist. Praktisch dürfte es genügen zu fordern, daß die Modelle möglichst glatt sind. Endlich müßte, um die Brauchbarkeit derartiger Angaben vollständig zu gewährleisten, hinsichtlich der Drahtwiderstandsmessung, von deren Zuverlässigkeit die Kugelmessung sehr abhängt, eine Vereinbarung über die dabei anzuwendende Hilfsbefestigung der Kugel getroffen werden. In Göttingen geschah sie diesmal derart, daß auf einem Breitenkreis dicht hinter dem Äquator drei kleine Schraubösen verteilt wurden, von denen aus drei Verspannungsdrähte schräg nach vorn und ein Draht schräg nach hinten (unten) führte. Der Durchmesser der Drähte betrug $^3/_{10}$ mm. Es ist anzunehmen, daß auf diese Weise die Messung des Drahtwiderstandes nur wenig oder gar nicht gefälscht wird[2]).

1) Ein indirekter Beweis hierfür ist in gewissem Maße Wieselsbergers japanische Messung (vgl. Fig. 1), bei der die Kugel ähnlich der unsrigen an einem rückwärts eingesetzten Stabe befestigt war.

2) Das bedingt z. B. für Schleppversuche im Wasser Verzicht auf das häufig angewandte Schleppgestänge, das in der Hauptspantfläche der Kugel normal zur Strömung angreift. Kreys Messung (vgl. Fig. 1) ist in dieser Art ausgeführt worden. Möglicherweise ist die an dieser Messung auffallende Tatsache, daß das c_w in zwei Stufen abfällt, darauf zurückzuführen, daß die Schleppstange ihrerseits ein R_{krit} durchlief. — Bei „Balance"-Befestigung des Modells nach dem Vorgang Eiffels oder des Nat. Phys. Lab., bei der ein rückwärts in die Kugel eingesetzter Horizontalstab in ein vertikales, quer durch den Luftstrom hindurch zur Wägevorrichtung gehendes Gestänge eingreift, wäre in jedem Fall zu prüfen, inwieweit der durch den Vertikalarm hervorgerufene Stau die Strömung an der Kugel beeinflußt (Bacon und Reid verwandten für ihre Kugelmessung eine derartige Modellbefestigung [9]).

1) Man kann so z. B. aus der Kugelmessung im Munkschen Hochdrucktunnel, die mit Balancebefestigung erfolgte, auf Grund ihres niedrigen R_{krit} (und ihres kleinen überkritischen c_w) schließen, daß der Luftstrom dieses Kanals stark turbulent ist. Dieser Schluß wird durch Angaben von Bacon und Reid [9] bestätigt.

2) Wie der Verfasser einem Gespräch mit Herrn Dr. Wieselsberger entnimmt, wurde bei dessen neuer Messung (1925) die Kugel in der Art als Blende befestigt, daß man sie an einem außerhalb des Luftstromes gehaltenen, horizontal in die Hauptspantfläche eingreifenden

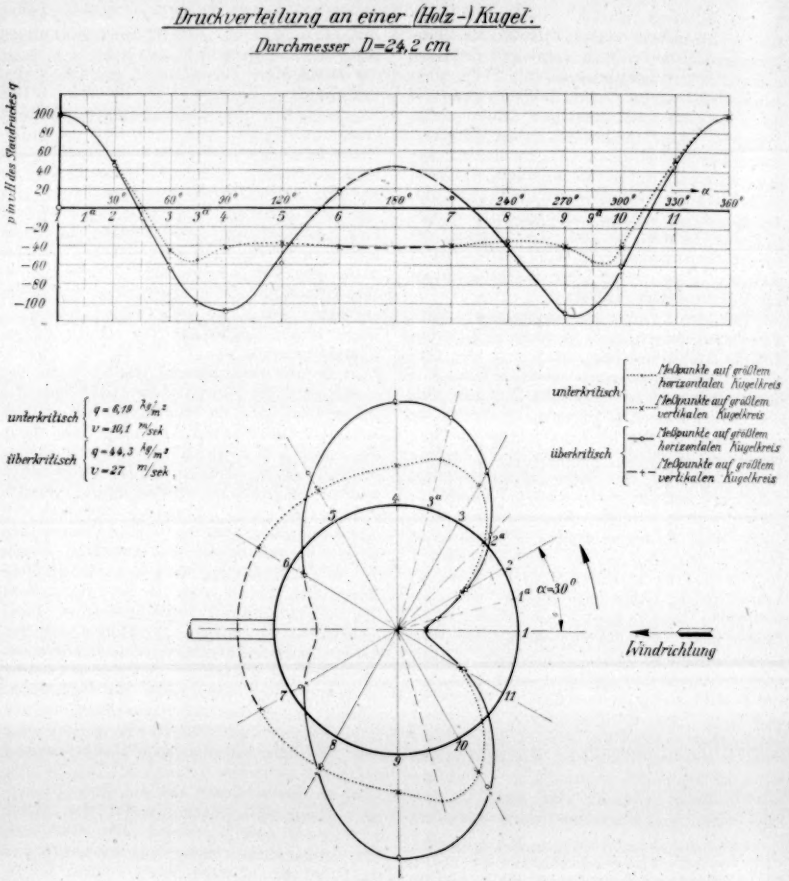


Fig. 8.

Zur Abschätzung der Genauigkeit der ausgeführten Messungen mögen folgende Angaben dienen. Der Widerstand der Aufhängung betrug unterkritisch etwa 15 Proz., überkritisch nahezu 50 Proz. des gemessenen Gesamtwiderstandes. Dieser selbst konnte überkritisch auf $\pm 1/2$ Proz., der Drahtwiderstand in diesem Gebiet auf $\pm$ 1 Proz. (wenn etwaige Fälschung durch Hilfsdrähte unbeachtet bleibt) gemessen werden. Das bedeutet für das überkritische c_w eine Fehlergrenze von etwa $\pm$ 3 Proz. Unterkritisch ist die Genauigkeit infolge der geringen und schwankenden Kräfte kleiner. Für die Abschätzung einer etwaigen Fälschung des Drahtwiderstandes durch die Hilfsbefestigung der Kugel, für die ein wirklicher Anhalt fehlt, mag angegeben sein, daß eine Fälschung des Drahtwiderstandes um $\pm$ 10 Proz. eine Unsicherheit im überkritischen c_w von etwa $\pm$ 8 Proz. bedingen würde.

Stabe in die Strömung hielt. Vielleicht ist auf diese Abweichung in der Art der Drahtwiderstandsbestimmung die Abweichung jener Messung gegenüber der unsrigen zurückzuführen, soweit sie nicht auf andere Turbulenz des Luftstroms zurückgeht.

Experimentell wurden die durch Wägung gewonnenen Resultate durch je eine Druckverteilungsmessung im unter- und oberkritischen Bereich geprüft (Fig. 8)[1]. Die graphische Integration dieser Druckmessungen liefert

$$\text{unterkritisch } c'_w = 0{,}460$$

$$\text{überkritisch } c'_w = 0{,}082$$

wobei der Verlauf der Druckkurve in der Gegend des hinteren Staupunkts in der in Fig. 8 eingetragenen Weise interpoliert wurde. Hierbei handelt es sich um reinen Druckwiderstand. Vergleicht man — wegen der größeren Unsicherheit in dem durch Wägung gewonnenen unterkritischen c_w — die überkritischen Werte, und beachtet man, daß in diesem Gebiete der Reibungswiderstand der Kugel nur wenige Prozent des Druckwiderstandes ausmacht, so ergibt sich eine befriedende Übereinstimmung zwischen Kraft- und Druckmessung. Es kann daher angenommen werden, daß die Fehlergrenze der Kraftmessung, abgesehen vom unterkritischen Bereich, $\pm$ 5 Proz. nicht übersteigt.

1) Die unabhängig gleicherweise für 2 normal zueinander stehende größte Kugelkreise gewonnene Messung weicht im oberkritischen Bereich von der entsprechenden Eiffelschen [1], S. 92 ab.

Literaturverzeichnis.

1) G. Eiffel, Nouvelles recherches sur la résistance de l'air et l'aviation. Paris 1914.
2) L. Prandtl, Der Luftwiderstand von Kugeln. Nachr. d. K. Ges. d. Wissensch. z. Göttingen. Math.-naturw. Kl. 1914.
3) —, Standardization and Aerodynamics. Aerial Age Weekly XIV, S. 79, 1921.
4) —, Ergebnisse der Aerodynamischen Versuchsanstalt zu Göttingen. II. Lieferung. München und Berlin 1923.
5) C. Wieselsberger, Der Luftwiderstand von Kugeln. Zeitschr. f. Flugtechnik u. Motorluftschiffahrt, S. 140 ff., 1914.
6) —, Neuere Feststellungen über die Gesetze des Flüssigkeits- und Luftwiderstandes. Physik. Zeitschr., **22**, 219, 1921.
7) —, Über die Verbesserung der Strömung in Windkanälen. Vorgetr. auf d. 108. Sitzung d. Ver. d. jap. Mech. Ing. am 19. III. 1925.
8) H. Krey, Widerstand von Sandkörnern und Kugeln bei der Bewegung im Wasser. Berlin 1921.
9) Bacon und Reid, The resistance of spheres in wind tunnels and in air. N. A. C. A. Report 185. Washington 1924.
10) O. Schrenk, Versuche an einer Kugel mit Grenzschichtabsaugung. Zeitschr. f. Flugtechnik u. Motorluftschiffahrt, 17. Heft, 1926.

(Eingegangen 4. Juni 1927.)

Über ein neues Schema für den Atomaufbau.

Von Megh Nad Saha.

In einer in dieser Zeitschrift[1]) vor kurzem erschienenen Arbeit haben B. B. Ray und der Verfasser die Meinung geäußert, daß die Main-Smith-Stonersche Praxis der Unterniveauspaltung (z. B. M_3 in M_{32}, M_{33} ...) nicht nur unnötig, sondern auch irreführend ist. In der Tat gibt es nur:

1 ..... K-Niveau
2 ..... L- „ , bzw. L_1, L_2
3 ..... M- „ , „ M_1, M_2, M_3
4 ..... N- „ , „ N_1, N_2, N_3, N_4

Die Unterniveauspaltung, die zur Erklärung der Röntgenstrahlenspektren nötig erscheint, ist nur scheinbar; es gibt keine statische Spaltung, nur eine dynamische. Es sei noch bemerkt, daß in seiner erfolgreichen Erklärungsweise der Komplexspektren Hr. Hund[2]) keinen Gebrauch von dieser künstlichen Spaltung gemacht hat.

Die in dieser Arbeit entwickelte Gedankenreihe verfolgend, wurde ein neues Schema für den Atomaufbau ausgearbeitet, das eine klare und einheitliche Übersicht über das ganze Gebiet bzw. den Ursprung der optischen und der Röntgenstrahlspektren und die periodischen Eigenschaften der Atome ermöglicht. Es wird kein neues Prinzip entwickelt, aber die früher entdeckten Prinzipien werden in einer neuen graphischen Form dargestellt.

Erklärung zu Fig. 1:

1. K, L, M, bedeuten die nacheinanderfolgenden inneren Niveaus, in welchen die Elektronen verteilt werden. Nach dem Paulischen Prinzip[3]) haben die Elektronen unter $X_1 (X = K, L \ldots)$ die quantenmechanischen Charakteristiken eines Dublett S-Terms $\left({}^2S_{\frac{1}{2}}\right)$, die Elektronen unter X_2 $(X = L, M \ldots)$ die Charakteristiken von Dublett-P-Termen $\left({}^2P_{\frac{1}{2}\,\frac{3}{2}}\right)$. Nach Bohr kann man schreiben

K_1 als $1s$
L_1 „ $2s$
L_2 „ $2p$
M_1 „ $3s$
M_2 „ $3p$
M_3 „ $3d$

1) M. N. Saha und B. B. Ray, Physik. Zeitschr. **28**, 221, 1927.
2) Hund, Zeitschr. f. Physik, **33**, 345, 1925; **34**, 296, 1925.
3) Pauli, Zeitschr. f. Physik, **31**. 795, 1924.

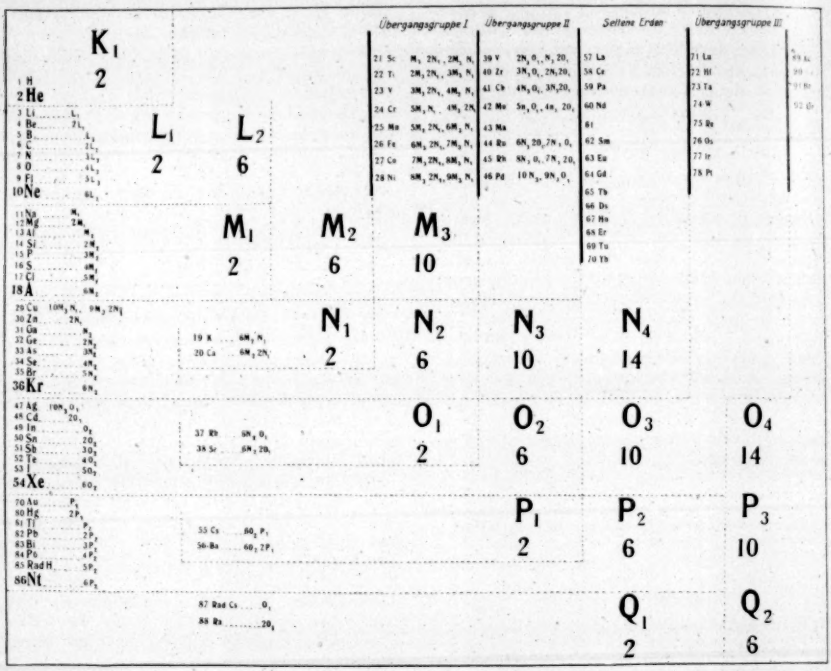


Fig. 1.

Die für die vollständige Besetzung eines jeden Niveaus nötige Zahl von Elektronen wird aus dem Paulischen Prinzip erhalten, und unter das entsprechende Niveau geschrieben. Es ist 2 für $X_1 (X = K, L \ldots)$ 6 für $X_2 (X = L, M \ldots)$ 10 für $X_3 (X = M, N \ldots)$ 14 für $X_4 (X = N, O \ldots)$

II. Die Energiewerte der Elektronen in verschiedenen Niveaus.

Der Energiebetrag, der nötig ist, um ein Elektron aus einem bestimmten Niveau ins Unendliche zu entfernen, ist aus Röntgenstrahlendaten bekannt. Sei 'ν_x' die charakteristische Frequenz dividiert durch R (Rydbergsche Zahl). Wir haben

$$\begin{array}{l} \nu_{K_1} \\ \nu_{L_1} > \nu_{L_2} \\ \qquad \vee \\ \nu_{M_1} > \nu_{M_2} > M_3 \\ \qquad\qquad \vee \\ \nu_{N_1} > \nu_{N_2} > \nu_{N_3} > \nu_{N_4} \\ \qquad\qquad\quad \vee \\ \nu_{O_1} > \nu_{O_2} > \nu_{O_3} \\ \qquad\qquad\quad\quad \vee \\ \nu_{P_1} > \nu_{P_2} \end{array}$$

Wenn wir in Siegbahns[1]) Kurve der Energiebeträge für die einzelnen Röntgenstrahlenniveaus die Energiewerte von Termpaaren wie $(M_3 N_1)$, $(N_3 O_1)$, $(O_3 P_1)$ vergleichen, welche in Fig. 1 einander diagonal gegenüberliegen, so finden wir, daß sich in ihrem unteren Verlauf die Kurven z. B. für M_3 und N_1 schneiden, also sind ihre Energiebeträge von der gleichen Größenordnung, dies gilt für Elemente, für welche das M_3-Niveau anfängt erfüllt zu sein. Daher ist die Wahrscheinlichkeit der Aufnahme des letzten Elektrons in N_1 oder in M_3 ganz gleich.

Durch das Schema wird der Elektronenaufbau der nacheinanderfolgenden Elemente sowie die Struktur der äußeren Niveaus eines jeden Elements veranschaulicht.

Die hier gegebene Struktur wird durch optische Daten bestätigt.

Es sei bemerkt, daß nach dem Schema die ersten Elemente ... H und He etwas abgesondert sind. Dieser Unterschied verschwindet aber, wenn

1) Siegbahn, The Spectroscopy of X-rays, S. 184. L_3 in Siegbahn bedeutet L_1 hier, L_1 bedeutet L_{21}, L_{22}.

wir nach Schrödingers Wellenmechanik annehmen, daß jede vollständige Schale im dreidimensionalen Atomraum ein kugelsymmetrisches Feld erzeugt.

I. Die regulären Gruppen: Diese bestehen aus

Gruppe 1.	$3\,Li$ — — — —	$10\,Ne$
2.	$11\,Na$ — — — —	$18\,A$
3.	$29\,Cu$ — — — —	$36\,Kr$
4.	$47\,Ag$ — — — —	$54\,Xe$
5.	$79\,Au$ — — — —	$86\,Nt$

Die chemischen und optischen Eigenschaften hängen vollständig von der äußeren Struktur der Elektronenschale ab. In den verschiedenen Gruppen wiederholt sich die Struktur. Jede Gruppe beginnt mit einem Elektron in L_1 (z. B. in Li) und hört mit der Zusammensetzung $(2X_1\,6X_2)$-Elektronen mit einem Elemente von der Valenz o auf. Ausführlicher:

1. *Li, Na, Cu, Ag, Au* ... nur ein Elektron in X_1 (das äußerste Niveau). Sie sind einwertig (*Cu* und *Au* bilden eine später zu erklärende Ausnahme).

2. *Be, Mg, Zn, Cd, Hg* haben zwei Elektronen in X_1. Sie sind zweiwertig.

3. *B, Al, Ga, In, Th* ... haben die äußere Struktur $2X_1X_2$... Sie sind dreiwertig, da X_1 und X_2 ungefähr dieselben Energiewerte haben.

[Diese Annahme wird durch optische Daten bestätigt. Die Kombination $(X_1\,2\,X_2)$ kommt häufig in optischen Spektren vor.][1])

4. *C, Si, Ge, Sn, Pb* ... haben die äußere Struktur $(2X_1\,2\,X_2)$... Sie sind vierwertig[2]).

Die Kombination $X_1\,3\,X_2$ wurde von Bowen im *C*-Spektrum entdeckt. Vgl. Phys. Rev. **29**, 231, 1927. Das bestätigt die aus chemischen Beobachtungen gezogene Folgerung, daß die X_1-Elektronen zur chemischen Valenz beitragen können.

5. Für Elemente mit der Valenz o ist die äußere Struktur $2X_1\,6X_2$. Wir kommen später zur Erläuterung ihrer Eigenschaften.

II. Die Übergangselemente (Transitionale Gruppe). Fassen wir nun den Aufbau der Elemente *K* und *Ca* ins Auge. Sie haben den Elektronenaufbau

$$\left.\begin{array}{l} 19\,K\ldots 2K_1\,8L\ \ 2M_1\,6M_1\ldots N_1 \\ 20\,Ca\ldots 2K\ \ 8L\ \ 2M_1\,6M_2\ldots 2N_1 \end{array}\right|$$

Es gibt kein Elektron in M_3. Die Elemente sind ein- und zweiwertig. Wenn wir das nächste Element, d. h. das *Sc*-Atom aufbauen, so tritt ein neuer Umstand hervor. Wenn wir Fig. 1 betrachten, so finden wir jetzt ein M_3-Niveau, welches diagonal zu N_1 liegt, und das den Energiebetrag von N_2 überschreitet. Daher befindet sich das neue Elektron in M_3, also ist die äußere Struktur $(M_3\,2N_1)$. Die optische Analyse fügt dazu eine gleichwahrscheinliche Struktur $2M_3N_1$. Wir haben daher für *Sc*:

$$21\,Sc\ldots \text{ äußere Struktur} \ldots \begin{array}{l} M_3\,2N_1 \\ 2M_3N_1 \end{array}$$

Die maximale Elektronenkapazität des M_3-niveaus ist 10, und daher wird kein neues Elektron zu N_2 übergehen, bevor M_3 völlig besetzt ist. Wir haben daher acht Übergangselemente mit der äußeren Struktur

$$\left.\begin{array}{l} xM_3N_1 \\ (x1)\ \ M_3\,2N_1 \end{array}\right|.$$

Beide Strukturen sind nach der optischen Analyse gleich wahrscheinlich; Nickel z. B. bildet das letzte Übergangselement mit den Strukturen

$$\begin{array}{l} 8M_3\,2N_1\ldots \\ 9M_3N_1 \end{array}$$

Die Übergangstendenz bleibt noch im Kupfer bestehen, das nach optischer Analyse neben der normalen $10M_3N_1$ eine metastabile $9M_3N_1$ Struktur[1]) zeigt. Diese liegt ungefähr 1,3 Volt höher als $10M_3N_1$.

Der Ursprung optischer Spektren.

Um den Charakter der optischen Spektren zu bestimmen, schreibt man das volle Strukturdiagramm, d. h. man schreibt $K_1L_1L_2\ldots$ in ganz derselben Weise stufenartig nacheinander wie in Schema 1, und schreibt unter jedes Niveau die nötige Zahl der Elektronen. Die Reihe erreicht ihr Ende, wenn die Summe die Atomzahl des betreffenden Elements erreicht, für *Mg* und *Ca* z. B. haben wir das Schema:

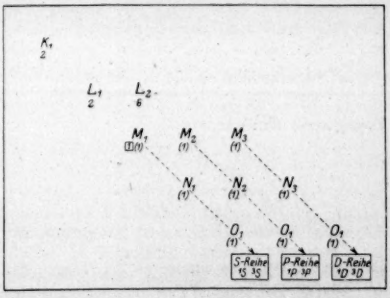


Fig. 2.

1) Siegbahn, loc. cit. S. 198, Fig. 89 u. 90 (englische Ausgabe. Fig. 90b, S. 201).

2) Vgl. P. K. Kichlu, Über die Spektren des ionisierten Siliziums. Journ. Opt. Soc. Amerika (im Druck).

1) Vgl. Shenstone, Phys. Rev. **28**, 449, 1926; Sommer, Zeitschr. f. Phys. **39**, 711, 1926.

In Mg hört man bei M_1 auf, in Ca bei N_1. Jedes enthält zwei Elektronen in X_1 ($X = M$ und N). Nun halten wir ein Elektron in X_1 fest, und lassen das andere durch das höhere, leere Niveau laufen. Der normale Zustand (zwei Elektronen in X_1) gibt uns die tiefliegenden Terme, also $^1S_0$. Das festgehaltene Elektron in M_1 und das laufende Elektron in X_2 (X jedes beliebige höhere Niveau), wenn deren quantenmechanische Eigenschaften addiert werden, geben uns die höheren optischen Terme. Alle durch Diagonalverschiebung des laufenden Elektrons erhaltenen Terme, wenn diese dieselbe Quantencharakteristik besitzen, bilden eine Rydberg-Reihe. Dieser Prozeß wird in Fig. 2 und 3 veranschaulicht.

Nun verfolgen wir den Lauf des optischen Elektrons durch die höheren Niveaus in beiden

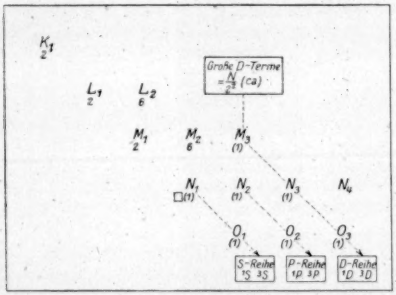


Fig. 3.

Figuren. Es tritt eine hauptsächliche Differenz hervor. In Mg läuft das Elektron

$$\begin{array}{ccccc} \text{von } M_1 & \longrightarrow & M_2 & \longrightarrow & M_3 \\ {}^1S_0 & & [^1P, {}^3P] & & [^1D, {}^3D] \\ & & \downarrow & & \\ & & N_1 & & \\ & & 2^1S_0, 2^3S_1. & & \end{array}$$

^1P ist ungefähr $= \frac{R}{2^2}$, ^1D ist ca. $\frac{R}{3^2}$

Dagegen in Ca:

$$\begin{array}{ccccc} & & M_3 \text{ (große } {}^1D, {}^3D) & & \\ & & \vdots & & \\ N_1 & \text{———} & N_2 & \text{———} & N_3 \\ {}^1S_0 & & (^1P, {}^3P) & & \\ & & O_1 & & \end{array}$$

also: In Ca gibt es ein leeres M_3-Niveau, das im Energiewert das N_2 überschreitet, daher gibt $N_1M_3 \ldots$ einen $^1D\,^3D$-Term, der im Energiewert mindestens einem N_1N_2-Term gleichkommt. Also ist das erste D-Term ungefähr $= N/2^2$, und nicht $\frac{N}{3^2}$ wie in Mg.

Der große D-Term, den man auch als metastabil bezeichnen kann, bildet die Charakteristik des Spektrums für Ca (und mutatis mutandis für Sr und Ba).

Der Ursprung anomaler Terme. Wenn wir ein Elektron in M_3 festhalten und lassen das andere durch das höhere Niveau laufen, so erhalten wir die von Russell und Saunders entdeckten anomalen Terme.

In Ca (Sr und Ba) gibt:

$M_3N_1 \ldots {}^1D, {}^3D$

(die früher erwähnten Terme, also sind sie halbanomal),

$M_3M_3 \ldots {}^3\overline{P}, {}^3F, {}^1G, {}^1D, {}^1S_0,$

$M_3N_2 \ldots {}^3F, {}^3\overline{D}, {}^3P, {}^1F, {}^1\overline{D}, {}^1P.$

Anomale Terme in Mg. Es gibt aber anomale Terme auch in Mg und diese erhält man, wenn ein Elektron in M_2 festgehalten wird und das andere durch das höhere Niveau läuft:

M_2M_2 gibt uns $\ldots {}^3\overline{P}, {}^1D, {}^1S_0$ [1]).

Diese Idee findet ganz allgemeine Anwendung. Die Gedankenreihe verfolgend, hat Dr. N. K. Sur in Spektren der Übergangselemente, besonders in Co, Rydbergsequenzen gefunden.

Die Übergangsregel. Diese ist ganz einfach. Das Valenzelektron kann nur um eine ungerade Zahl von Niveaus springen, z. B. von L_1 zu L_2 (ein), M_2 (drei), N_3 (fünf). Geradzahlige Sprünge werden verboten. Diese Regel enthält auch die optische Auswahlregel: Kombinationen zwischen solchen Termen sind möglich, welche der Übergangsregel und der Regel für die innere Quantenzahl gehorchen.

Gang der Ionisierungsspannung. Die Ionisierungsspannung hängt von der äußeren Struktur der Atome ab, und wird in Kurve I veranschaulicht. Herr R. N. Ghosh hat im hiesigen Laboratorium die Abhängigkeit der Ionisierungsspannungen von der äußeren Struktur ausführlich studiert und er kommt zum Schlusse, daß sie mit zunehmender Anzahl der Gruppenelektronen immer zunehmen. Wenn ein Niveau ganz besetzt ist, erreicht die Ionisierungsspannung ein Maximum. Wenn es eine statische $M_{32}M_{33}$-Spaltung gibt, muß die Ionisierungsspannung bei Erfüllung der M_{32}-Niveau, also bei Cr oder Mn, ein Maximum erreichen. Zur Illustration fügen wir die folgende Kurve bei, die der Arbeit von R. N. Ghosh entnommen ist.

1) Siehe Kichlu u. Saha, Über anomale Terme der zweiwertigen Atome. Phil. Mag. (July, 1927).

Es erhellt aus dieser Kurve, daß für Elemente wie O und Fl, für welche das Niveau ungefähr voll besetzt ist, die Ionisierungsspannung sehr groß ist; und diese Elemente nehmen leichter ein oder zwei neue Elektronen auf, als daß sie eines abgeben. Sie haben die negativen Valenzen zwei und eins. Zu positiver Valenz sind sie unfähig. Bei Ne ist die Schale ganz erfüllt, also es ist sehr schwer von Ne ein

$$\left.\begin{matrix} x M_2 N_1 \\ (x-1)\, M_3 2 N_1 \end{matrix}\right\}.$$

In Gruppe II ist es bei einigen Elementen

$$\left.\begin{matrix} (x+1)\, M_3 \\ x M_3 \cdot N_1 \end{matrix}\right\}.$$

Vergleicht man z. B. Ni und Pd

$$\left.\begin{matrix} Ni \ldots 8 M_3 2 N_1 \\ Ni \ldots 9 M_3 N_1 \end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix} Pd \ldots 9 N_3 O_1 \\ Pd \ldots 10 N_3 \end{matrix}\right\}.$$

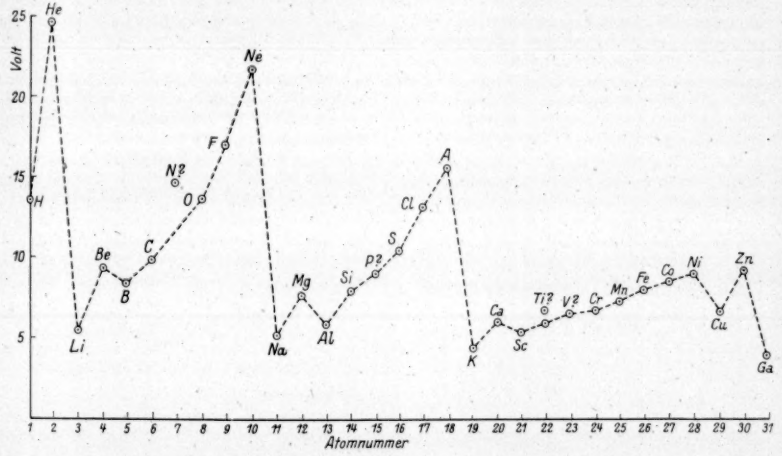


Fig. 4. Ionisierungsspannungs-Kurve.

Elektron abzureißen oder anzuregen, und noch schwerer, ein neues Elektron dort anzuheften. Es ist weder zu positiver noch auch zu negativer Valenz fähig.

In allen Elementen, von B bis Fl, haben wir optische Terme, die zur Kombination

$$L_1 (x+1)\, L_2 \text{ (normal } 2 L_1 x L_2)$$

gehören. Das L_1-Elektron kann leicht zu L_2 übergehen.

Übergangsgruppe II, III, IV. Ihr Aufbau ist ganz analog der Gruppe Sc bis N. Aber die optische Analyse zeigt kleine Unterschiede. In Gruppe I ist die Struktur des äußeren Niveaus

Ag^+ ist palladiumähnlich, der tiefstliegende Term rührt von $10 N_3$ her, daher überschreitet für Ag der normale $10 N_3 O_1$ in seinem Energiewert das $9 N_3 2 O_1$, wenn es existiert, bedeutend. Daher ist Ag gegen Cu immer einwertig.

Auch für die seltenen Erden und die Übergangsgruppe III kann man Strukturen angeben; aber die Untersuchung ihrer optischen Spektren ist nur teilweise durchgeführt, und deshalb sind die Strukturen hier nicht gegeben.

Allahabad (Indien), 7. April 1927.

(Eingegangen 28. April 1927.)

Bemerkung, den Zusammenhang zwischen Schmelzwärme und spezifischer Wärme betreffend.

Von Karl Lichtenecker.

Skaupy (Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 18, 302, 1916) gibt eine Erklärung der Tatsache, daß die Metalle mit bestimmten Ausnahmen in flüssigem Zustand genau doppelt so großen spezifischen Widerstand haben wie bei gleicher Temperatur in festem Zustande in folgender Weise: In Festmetall kommen nur drei Freiheitsgrade der Schwingungsenergie für die Energieaufnahme der Atome in Frage, in flüssigem Metall dagegen treten noch die drei Freiheitsgrade der Translationsenergie hinzu.

Sind die in Betracht kommenden Schmelztemperaturen so hoch, daß Gleichberechtigung der Freiheitsgrade angenommen werden kann, so liegt der Gedanke nahe, daß auch der Energieinhalt eines geschmolzenen Körpers doppelt so groß zu erwarten ist, wie der Energieinhalt desselben Körpers bei gleicher Temperatur in festem Zustande. Tatsächlich fällt auch das einzige Metall, das einen sehr tief gelegenen Schmelzpunkt hat, für das also die obige Annahme der Gleichberechtigung am wenigsten zutrifft, nämlich Quecksilber, als einziges ganz aus der Reihe. Für Hg ist der spezifische Widerstand der flüssigen Phase viermal größer als der Leitwiderstand der festen Phase bei der gleichen (Schmelz-)Temperatur. Auch der Sinn der

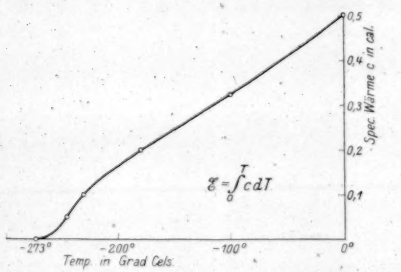


Fig. 1.

Der Energieinhalt $E = \int_0^T c\,dT$ des Eises als Funktion der Temperatur T (Landolt und Börnstein, 5. Auflage, S. 1260).

Abweichung (über den Wert 2 nach oben) ist ganz der nach unserer Auffassung zu erwartende („Erstarren" der Freiheitsgrade).

Berechnet man den Energieinhalt der Gewichtseinheit Eis bei 0 Grad Celsius aus den in Landolt und Börnsteins Tabellen, 5. Auflage, S. 1260 gegebenen Werten für die spezifische Wärme, so erhält man als Energieinhalt nach den zur Verfügung stehenden Beobachtungszahlen etwa 75 Kalorien, wobei die Energieaufnahme vom absoluten Nullpunkt bis Minus 252 Grad noch unberücksichtigt geblieben ist (Fig. 1). Das Integral der spezifischen Wärme, erstreckt vom absoluten Nullpunkt bis zur Schmelztemperatur, stimmt also tatsächlich annähernd mit der Schmelzwärme des Eises bei 0 Grad (79,25 Kalorien, Landolt und Börnstein, 5. Auflage, S. 1469) überein.

Die Annäherung geht geradezu in Übereinstimmung über, wenn man konsequenterweise sich auf den Standpunkt stellt, daß die zugeführte Schmelzwärme W_{sch} nicht bloß die Freiheitsgrade mit einer Energie gleich

$$\int_0^T c\,dT$$

auffüllen, sondern auch die Kompressionsarbeit auf das neue Volumen zu leisten hat:

$$W_{sch} = \int_0^T c \cdot dT + \int p\,dV.$$

Die Kompressionsarbeit $\int p\,dV$ ist nach den vorhandenen Literaturangaben ungefähr gleich 4 cal/cm³. Dies führt auf den nach obiger Weise

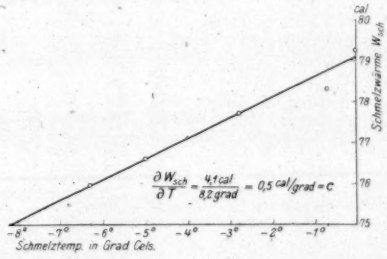


Fig. 2.

Die Schmelzwärme des Eises W_{sch} als Funktion der Temperatur T (Landolt und Börnstein, 5. Auflage, S. 1469).

berechneten Wert für die Schmelzwärme des Eises $W_{sch} = 75 + 4 = 79$ cal.

Die Richtigkeit der obigen Gleichung läßt eine noch schärfere Überprüfung zu, wenn man sie nach der absoluten Temperatur differenziert. Es ist

$$\frac{\partial W_{sch}}{\partial T} = c;$$

d. h. die Änderung der Schmelzwärme mit der Temperatur müßte gleich sein der spezifischen Wärme.

Die in Landolt und Börnstein auf S. 1469 angegebenen Werte für die Schmelzwärme des Eises zwischen 0^0 und $-6{,}62^0$ abs. als Funktion der Schmelztemperatur sind in dem beigegebenen Diagramm dargestellt. Die Annahme linearen Verlaufes ergibt hieraus als Änderung der Schmelzwärme pro Grad Celsius 0,48 Kalorien, während experimentell als Mittelwert des betrachteten Intervalls 0,49 Kalorien sich ergeben (Fig. 2).

Die hier für das Eis als richtig abgeleitete Beziehung gilt nun für Metalle, wie man sich leicht überzeugt, im allgemeinen durchaus nicht. Wir werden dieselbe aber auch nicht zu erwarten haben. Es ist bekannt, daß man Blei bei Zimmertemperatur unter entsprechendem Drucke aus Düsen ausfließen lassen kann, ohne daß Gefüge und Struktur darunter leiden (Kabelmantel). Wir haben es hier somit mit einem sogenannten festflüssigen Körper zu tun, bei dem die Zahl der Freiheitsgrade seiner Atome lange vor dem eigentlichen Schmelzpunkt bereits zugenommen hat. Damit würde übereinstimmen, daß gerade Metalle, die beim Schmelzen plötzlich zusammenfallen, wie Aluminium und Magnesium, eine abnorm hohe Schmelzwärme zeigen, die jedenfalls dem gesamten Energieinhalt des festen Körpers bei Schmelztemperatur näher liegt als dies etwa bei Blei der Fall ist.

Im Gegensatz zu den Metallen zeigt gerade H_2O bis unmittelbar an den Schmelzpunkt heran Beibehaltung seiner kristallinen Eigenschaften, so daß es nicht verwunderlich erscheint, wenn die oben in Diskussion gezogene Beziehung gerade bei Eis in so auffallend vollkommener Weise sich als zutreffend erweist.

Zusatz bei der Korrektur.

Herr F. Skaupy hatte die Freundlichkeit, mich soeben auf seine spätere Abhandlung aufmerksam zu machen: „Spezifische Wärme und interatomare Schwingungen“[1]), in welcher die Grundlagen, auf denen vorstehende Betrachtung ruht, noch näher ausgeführt werden. In der angeführten Arbeit findet sich der Hinweis, daß schon Crompton die Annahme gemacht hat, die Schmelzwärme diene dazu, den Molekülen des Körpers bei der Verflüssigung Translationsenergie, also eine Energie der fortschreitenden Bewegung zu erteilen, welche sie im festen Zustande nicht besitzen[2]). Skaupy fährt an der betreffenden Stelle fort, wie folgt: „Es ist jedoch nicht einzusehen, wie sich bei einem und demselben Atom eine schwingende Bewegung um eine Ruhelage, und eine gleichzeitige fortschreitende Bewegung vereinigen lassen. Sehr einleuchtend erscheint es dagegen, eine schwingende Bewegung von Teilen des Atoms gegeneinander entsprechend meiner Annahme und gleichzeitig eine fortschreitende Bewegung des Atomschwerpunktes anzunehmen, wobei beide Arten von Bewegungen zur spezifischen Wärme ihren Beitrag liefern.“

Auch die hier für das tatsächliche Verhalten der Metalle herangezogene allmähliche Auffüllung der translatorischen Freiheitsgrade schon unterhalb der Schmelztemperatur findet sich dort hervorgehoben: „Entsprechend der beginnenden Lockerung des Kristallverbandes besitzt häufig ein Teil der Atome bereits in der Nähe des Schmelzpunktes eine kinetische Energie der fortschreitenden Bewegung. Überhaupt sprechen viele Erscheinungen dafür, daß der Übergang von dem festen in den flüssigen Zustand nicht so plötzlich vor sich geht, wie dies der gut definierte Schmelzpunkt vortäuscht.“ Beispielsweise erstreckt sich der sogenannte Leitfähigkeitssprung beim Quecksilber über ein Intervall von etwa 14^0. Die Lindemannsche Auffassung vom Schmelzpunkt wird diesem Tatbestand insofern gerecht, als die schwingenden Atome offenbar nicht alle bei der gleichen (Durchschnitts-) Temperatur die Grenzamplitude erreichen werden. Es ist hiernach eher verwunderlich, daß sich das eigentliche Schmelzen auf einen so unmeßbar kleinen Temperaturbereich zusammendrängt.“

Es freut mich, mit dem Ausdruck meines Dankes hierauf hinweisen zu können.

Reichenberg-Prag, 4. Dezember 1926.

(Eingegangen 28. April 1927.)

1) F. Skaupy, Zeitschr. f. Phys. 100, 1921.
2) Vgl. Haber, Berl. Ber. 507, 1919.

Thermodynamische Notwendigkeit der Gasentartung.

Von Nikolaus von Kolossowsky.

Vor kurzem habe ich gezeigt[1]), daß die Verdampfungswärme λ und auch die Entropie der Gase S_g beim absoluten Nullpunkt zu verschwindenden Grenzwerten streben:

$$\lim (\lambda)_{T=0} = 0, \tag{1}$$

$$\lim \left(\frac{\lambda}{T}\right)_{T=0} = \lim (S_g)_{T=0} = 0. \tag{2}$$

Außerdem konvergieren die spezifische Wärme des Dampfes (wenn wir den Dampf als ideales Gas voraussetzen) bei konstantem Druck C_{pg} und die spezifische Wärme des gesättigten Dampfes C'_g beim absoluten Nullpunkt gegen denselben Grenzwert:

$$\lim (C_{pg})_{T=0} = \lim (C'_g)_{T=0}. \tag{3}$$

Integrieren wir nun die thermodynamische Gleichung:

$$\frac{d\lambda}{dT} - \frac{\lambda}{T} = C'_g - C'_l,$$

1) N. de Kolossowsky, C. R. **184**, 957, 1927 und Journ. chim. phys. **24**, Heft 8 und folgende, 1927.

wo C_l' die spezifische Wärme der Flüssigkeit darstellt, so erhalten wir:

$$\frac{\lambda}{T} = \left(\frac{\lambda}{T}\right)_{T=0} + \int_0^T \frac{C_g' - C_l'}{T} dT.$$

Nach (2) ist aber $\left(\frac{\lambda}{T}\right)_{T=0} = 0$ und dann finden wir:

$$\lim\left(\frac{\lambda}{T}\right)_{T=0} = \lim \int_{T=0} \frac{C_g' - C_l'}{T} dT =$$

$$= \lim \int_{T=0} \frac{C_{pg}}{T} dT = 0,$$

denn $\lim (C_l')_{T=0} = \lim (C_{pl})_{T=0} = 0$ und, nach (3), $\lim (C_g')_{T=0} = \lim (C_{pg})_{T=0}$. Das ist aber nur möglich, wenn:

$$\lim (C_{pg})_{T=0} = 0, \qquad (4)$$

denn, wenn etwa $\lim (C_{pg})_{T=0} = \text{Const} > 0$ würde, so müßten wir erhalten

$$\lim \int_{T=0} \frac{C_{pg}}{T} \cdot dT = -\infty,$$

folglich können wir schließen:

Die spezifische Wärme der Gase bei konstantem Druck und auch die spezifische Wärme der Gase bei konstantem Volumen verschwinden beim absoluten Nullpunkt. Deshalb stellt die Gasentartung[1]) eine notwendige Folgerung des dritten Hauptsatzes der Thermodynamik dar.

Aber um ein Paradoxon zu vermeiden und nach Möglichkeit die Zustandsgleichung der idealen Gase wesentlich nicht zu ändern, wollen wir diese Gleichung, wie für den entarteten Zustand, auch für den idealen Zustand, in folgender Gestalt schreiben:

$$pv = RTx.$$

Wenn x eine Funktion nur von T ist, dann soll, um die thermodynamische Beziehung

$$C_p - C_v = AT\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$$

zu genügen, die Zustandsgleichung die folgende Gestalt

$$pv = \left[\int \sqrt{\frac{C_p - C_v}{4AT}} \cdot dT\right]^2$$

annehmen, und wenn für einen eingeschränkten Intervall $C_p - C_v = \text{Const.}$, erhalten wir nach Integration:

$$pv = \frac{C_p - C_v}{A} \cdot T,$$

wo A das thermische Arbeitsäquivalent darstellt.

Diese Zustandsgleichung hat den Vorteil, die niedrigsten, die gewöhnlichen und auch die höchsten Temperaturgebiete zu umfassen; sie nimmt ja in dem Gebiete der normalen Temperaturen die übliche Form $pv = RT$ an.

Dann erhalten wir für die Entropie der Gase bei verschiedenen Zustandsvariabeln drei Gleichungen:

$$S = a' + \int_1^v (C_p - C_v)\, d\ln \cdot v + \int_1^T C_v \cdot d\ln \cdot T,$$

$$S = a - \int_1^p (C_p - C_v)\, d\ln \cdot p + \int_1^T C_p \cdot d\ln \cdot T,$$

$$S = a'' + \int_1^p C_v \cdot d\ln \cdot p + \int_1^v C_p \cdot d\ln \cdot v,$$

welche sich jedenfalls nicht im Widerspruch mit Gleichung (2) befinden, da sie beim absoluten Nullpunkt, wie für ideale Gase, in gleicher Weise auch für entartete Gase zu unbestimmten Ausdrücken führen, während die Clausius-Clapeyronsche Formel:

$$\frac{d\ln p}{dT} = \frac{\lambda}{(C_p - C_v)T^2}$$

unter der experimentell bestätigten Bedingung:

$$\lim\left(\frac{dp}{dT}\right)_{T=0} = \lim\left(\frac{d\ln p}{dT}\right)_{T=0} = 0$$

unmittelbar zu den Gleichungen (1), (2), (3) und (4) führt.

Leningrad, Lehrstuhl für chemische Thermodynamik an der Universität, 17. April 1927.

(Eingegangen 28. April 1927.)

1) Die Prolegomena für die Theorie der Gasentartung siehe W. Nernst, Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes, 2. Aufl., S. 157, 1924.

Mittelfehler und Wellenoptik.

Von K. Strehl.

Bereits zur Zeit der Verabfassung von „Luftschlieren und Zonenfehler" (Zeitschr. f. Instr.-Kde. 1902) schwebte mir eine Art Durchschnittsbehandlung vor. Väisälä wendete in „Neue Methoden zur Untersuchung der Objektive" (Helsinki 1922) zuerst systematisch die Methode der kleinsten Quadrate zur Bestimmung

der Definitionshelligkeit im optimalen Achsenpunkt an. Hier untersuche ich deren allgemeinen Gültigkeitsbereich.

Bezeichne $\pi = 3{,}14$; $\lambda =$ Wellenlänge; Polarkoordinaten der Öffnungsebene: Azimut ω; Radius einer Zone r, der Öffnung τ; $q = (r/\tau)^2$; Bildweite ζ; Brennweite im wagerechten Hauptschnitt p, im senkrechten q; Längsabweichung sphärisch wachsend $a = \alpha r^2/2p$; astigmatisch konstant $a = q - p$; theoretische Fehlerzahlen sphärisch $\mathfrak{A} = \pi \alpha \tau^4/4\lambda p^3 = \pi a \tau^2/2\lambda p^2$; astigmatisch $\mathfrak{L} = \pi a \tau^2/\lambda p^2$; Längsabstand von der Mitte von a (Brennpunkt) aus Δ; zahlentheoretisch $\mathfrak{P} = \pi \Delta \tau^2/\lambda p^2$; $2\zeta = p + q + 2\Delta$; Polarkoordinaten der Bildebene: Azimut χ; Radius σ; zahlentheoretisch $Z = 2\pi\sigma\tau/\lambda p$; wagrecht $\xi = \sigma \cos\chi$; senkrecht $\eta = \sigma \sin\chi$; $u =$ künstliche Phasenverschiebung; $\varepsilon =$ Verbiegung (Wellenfläche — Bezugskugel); $\varepsilon_0 =$ Mittelfehler nach der Methode der kleinsten Quadrate.

Gemäß S. 60 und 71 meiner „Theorie des Fernrohrs" (Leipzig 1894) (den zur Umwandlung in Winkelmaß dienenden Faktor $2\pi/\lambda$ weglassend) setzt man z. B.

$$\text{sphärisch } \varepsilon = u + \sigma r \cos\omega/p + \Delta r^2/2p^2 + \alpha r^4/8p^3$$

$$\text{astigmatisch } \varepsilon = u + \xi r \cos\omega/\zeta + \eta r \sin\omega/\zeta - r^2(1/\zeta - 1/p)\cos^2\omega/2 - r^2(1/\zeta - 1/q)\sin^2\omega/2;$$

ferner schreibt man $\int_0^\tau r\,dr \int_0^{2\pi} d\omega \cdot [\varepsilon]^2 = \tau^2\pi \cdot \varepsilon_0^2$ und macht ε mittels u zum min. Endlich findet man nach einiger Durchrechnung

$$\text{sphärisch } 60\pi \cdot \varepsilon_0/\lambda = V(225Z^2 + 75\mathfrak{P}^2 + 5\mathfrak{A}^2)$$

$$\text{astigmatisch } 24\pi \cdot \varepsilon_0/\lambda = V(36Z^2 + 12\mathfrak{P}^2 + 6\mathfrak{L}^2);$$

nunmehr geht man mit $E = 1000 \cdot \varepsilon_0/\lambda$ in folgende als Durchschnitt aus sphärischer Aberration, typischem Zonenfehler und dreigliederiger Aberration gefundene Wertetafel ein und findet annähernd die an dem betreffenden Ort im Brennraum geltende Helligkeit in Proz. des vollen im Brennpunkt eines abweichungsfreien Objektives von gleichen Dimensionen herrschenden Wertes (ein · bedeutet eine der Dezimalen 34567):

E	%	E	%	E	%	E	%
000	100	050	90.	100	66	150	39
05	100	55	88.	05	63.	55	36.
10	99.	60	86	10	60.	60	34
15	99	65	84	15	58	65	32
20	98.	70	81.	20	55	70	29.
25	97.	75	79.	25	52.	75	27.
30	96.	80	77	30	49.	80	25.
35	95.	85	74.	35	47	85	23.
40	94	90	71.	40	44	90	21.
45	92.	95	69	45	41.	95	20
050	90.	100	66	150	39	200	18.

Einige Beispiele (in Klammern die genauen Werte):

Fehlerfreier Brennraum:

$\pm\mathfrak{P}$ / Z	0	$\pi/2$	π
0	100 (100	81 (81	42 (40.
1	77 77.	62 63	31. 31.
2	34. 33.)	27. 27.)	15.)

Mitte der Längsabweichung:

$\mathfrak{A}$	0	5	10	15
%	100	86.	55.	26
%	(100	87	56	26)

Symmetrieebene:

$\mathfrak{L}$	0	1	2	3	4	5	6
%	100	96	84	67	49.	32.	19.
%	(100	96	84.	68.	51	34	21.)

Brennlinien:

$\mathfrak{L}$	0	1	2	3	4	5
%	100	94	77	55.	34.	18.
%	(100	94	78	57.	38.	25)

Wegen der stark unsymmetrischen Verhältnisse ist in den letzteren Fällen begreiflicherweise die Übereinstimmung am geringsten.

Spezialfälle:

$\mathfrak{A} = 1$

$\mathfrak{P}$ / Z	-1	0	$+1$
0	92 (91	99. (99.	92 (91
1	69. 70.	77 77	69. 71
2	31 30.)	34 33)	31 31)

$\mathfrak{L} = 1$

$\mathfrak{P}$ / Z	$-1/2$	0	$+1/2$
0	94 (94	96 (96	94 (94
1	72 73	73. 74.	72 73
2	32 32)	33 32.)	32 32)

Kritik: Die Methode der kleinsten Quadrate leistet in der Wellenoptik, was man von ihr billigerweise erwarten darf.

In der Nähe des absoluten Maximums gibt sie die Helligkeitsverhältnisse gut wieder und stellt eine Art universale Näherungsmethode dar.

Für stark unsymmetrische Verhältnisse ist sie weniger geeignet und in die Nähe der Nullinien reicht sie nicht hin.

In ähnlicher Weise ließen sich auch andere Fälle (Koma usw.) oder Kombinationen (sphärische Aberration und Astigmatismus usw.) behandeln. Im übrigen empfehle ich zur geneigten Einsicht meine „Wellenoptik" (Zentralzeitung f. Optik 1926/7), in welcher ich in Kürze die Ergebnisse meiner 40jährigen Bemühungen in Tabellenform niedergelegt und die wichtigste Literatur verzeichnet habe.

(Eingegangen 7. Mai 1927.)

Über den Nachweis der Ekamangane.

Von N. Seljakow und M. Korsunski.

In unserer Arbeit (röntgenographischer Teil), welche gemeinsam mit O. Zwjagintzew (chemischer Teil) ausgeführt wurde[1]), haben wir darauf hingewiesen, daß in den uns von O. Zwjagintzew zur Verfügung gestellten Präparaten keine der dem 75. Elemente angehörigen Linien gefunden wurde. Walther und Ida Noddack machen in ihrer Notiz „Über den Nachweis der Ekamangane"[2]) die folgende kritische Bemerkung bezüglich unserer Untersuchungen über den Nachweis des Dwimangans in Platinerzen:

„Die Angaben der Russen, in bezug auf ihr Röntgenspektrum, daß die Kupferlinien $K\alpha_1$ und $K\alpha_2$ 0,06 mm voneinander entfernt seien, spricht für eine sehr geringe Dispersion ihres Spektrographen, so daß wir nicht einsehen, wie sie die K-Serie des Elements 75 von den eng benachbarten Linien des W und Os unterscheiden wollen. Sollten die Autoren aber im Gebiet der L-Serie von 75 aufgenommen haben (und ihre Angabe über die K-Serie in der „Nature" ein Druckfehler sein), so sind sie bei der geringen Dispersion kaum in der Lage, $75\,L\alpha_1$ von $ZnK\alpha_1$ zu trennen."

Hierzu muß vor allem bemerkt werden, daß alle unsere Untersuchungen im Gebiete der L-Serie des 75. Elements geführt wurden, und daß folglich der in der „Nature" stehende Hinweis auf die K-Serie als Druckfehler anzusehen ist.

Außerdem enthalten die von uns veröffentlichten Daten weder direkte, noch indirekte Angaben über die Größe der Dispersion. In den von uns veröffentlichten Mitteilungen wird nur die Breite des Spaltes (0,06 mm) und die ihr gleiche Breite jeder der Linien des $CuK\alpha$ und des $ZnK\alpha$-Dubletts angeführt. In Wirklichkeit war der Abstand zwischen den Linien $ZnK\alpha_1$ und $ZnK\alpha_2$ gleich 0,16 mm. Da die Breite jeder Linie 0,06 mm war, so sahen die Linien der $CuK\alpha$ und $ZnK\alpha$-Dublette auf den Röntgenogrammen eines Müllerschen Spektrographen bei einer solchen Dispersion vollkommen getrennt aus (siehe Aufnahme I)[1]).

Die Dispersion des Siegbahnschen Spektrographen, mit dessen Hilfe ein Teil der Zwjagintzewschen Objekte untersucht wurde, war

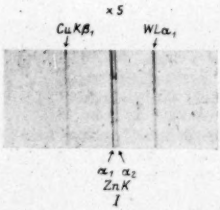


Fig. 1.

bedeutend größer, und zwar betrug der Abstand zwischen den Komponenten des Dubletts mit einem $CaCO_3$-Kristall 0,240 mm.

Wie steht es nun mit der Dispersion in den Versuchen von Noddack, Berg und Tacke, in welchen, wie diese Autoren es behaupten, das neue Element (von ihnen „Renium" genannt) entdeckt wurde? Aus den von Berg[2]) mitgeteilten Daten läßt sich die Dispersion leicht errechnen. Berg schreibt: „Der Abstand der Linien auf der Originalplatte ist etwa 0,08 mm." Es sind dabei die Linien $ZnK\alpha_1$ und $75\,L\alpha_1$ gemeint. Die letztere war eben die, welche sowohl von uns, als auch von Noddack, Berg und Tacke gesucht wurde. Die Differenz der Wellenlängen $ZnK\alpha_1 - 75\,L\alpha_1$ beträgt 1432,1 — 1429,9 = 2,2 X.E. (vgl. S. 255 der zitierten Arbeit von Berg). Da die Diffe-

1) Swjaginzew, Korsunski und Seljakow, Nature **118**, 262, 1926; Zeitschr. f. angew. Chemie **40**, 256, 1927.

2) Walther und Ida Noddack, Zeitschr. f. angew. Chemie **40**, 250, 1927.

1) Diese Aufnahme war in der Arbeit von Korsunski „Chemische Analyse in Röntgenstrahlen" in der Zeitschr. ft „Technik und Fabrikation" August 1926 (russisch) veröffentlicht.

2) O. Berg, Zeitschrift f. angew. Chemie **40**, 254, 1927.

renz der Wellenlängen des $ZnK\alpha$ Dubletts 3,81 X.E. beträgt, so war der Abstand zwischen den Komponenten dieses Dubletts in den Arbeiten der deutschen Autoren etwa gleich 0,145 mm. Das heißt aber, daß die Verhältnisse in den Arbeiten von Noddack, Berg und Tacke in bezug auf die Dispersion die unseren nicht übertreffen, sondern hinter ihnen sogar zurückstehen.

Leningrad Sosnowka 2, Physikalisch-Technisches Röntgeninstitut 14. Mai 1927.

(Eingegangen 25. Mai 1927.)

ZUSAMMENFASSENDE BERICHTE.

Besorgt von R. Seeliger.

Bandenspektra. II.

Von R. Mecke und M. Guillery.

Vor etwa zwei Jahren erschien in dieser Zeitschrift[1]) von dem einen von uns ein Bericht über den derzeitigen Stand der Bandenspektroskopie. Wenn wir diesem jetzt als Ergänzung einen zweiten folgen lassen, so geschieht es auf Grund der Tatsache, daß gerade die beiden letzten Jahre hier wichtige Ergebnisse und besonders eine überaus große Fülle von Arbeiten gebracht haben, die wohl eine zusammenfassende Besprechung verdienen.

So erfreulich nun auch das wachsende Interesse an diesem Zweig der Spektroskopie ist — das beigegebene Literaturverzeichnis von mehr als 260 Nummern, die sämtlich den beiden letzten Jahren angehören, dürfte davon das beste Zeugnis ablegen — zwingt uns gerade dieses doch zur Kürze in der Behandlung des Einzelnen. Wir verweisen daher, was die allgemeinen Gesichtspunkte über Einteilung, Aufbau, Struktur und Analyse der Bandenspektra betrifft, nur auf Bericht I und werden uns auch sonst eng an diesen anschließen. Wir beginnen also wieder mit einem Abschnitt „Allgemeines", der in der Hauptsache die Arbeiten theoretischen Inhaltes bringt. Es folgt dann je ein Abschnitt über Dissoziationsenergie der Molekel (§ 2), Intensitätsverteilung in Bandenspektren (§ 3) und Isotopieeffekt (§ 4), Probleme, denen in der letzten Zeit ein weitgehendes Interesse entgegengebracht worden ist und deren Lösung auch sehr gefördert wurde. Hingegen können wir hier auf einen Abschnitt über Zeemaneffekt verzichten, da uns leider keine neueren Arbeiten auf diesem Gebiet bekannt geworden sind und, wie wir annehmen, wohl auch nicht vorliegen[2]). Erwähnen möchten wir an dieser Stelle jedoch die Versuche von Knauer und Stern[1]), aus der Ablenkung von Molekularstrahlen im inhomogenen Magnetfeld die magnetischen Momente zu bestimmen, zwar erste Versuche, die aber hoffentlich bald zum Erfolg führen werden. Hingewiesen sei zugleich auch auf eine Arbeit von Stoner (36), der aus den magnetischen Eigenschaften der Moleküle Rückschlüsse auf ihre Elektronenanordnung zu machen versucht. Zum Schluß bringen wir dann wieder einen kurzen Überblick über die Arbeiten allgemein experimentellen Inhaltes (§ 5), (Strukturanalysen, Anregungsbedingungen usw.). Nicht berücksichtigen konnten wir — und zwar lediglich aus Raummangel — Arbeiten aus dem ultraroten Spektralbereich, ferner Untersuchungen über Phosphoreszenz, Fluoreszenz und Absorption fester und flüssiger Substanzen (auch die Spektra dieser Körper zeigen häufig beachtenswerte Bandenstruktur), d. h. also solche Gebiete, denen besser eine gesonderte Bearbeitung zuteil wird. Zurückstellen müssen wir leider auch einen bereits vorgesehenen Abschnitt über die Bandenspektra mehratomiger Moleküle; es ist aber beabsichtigt, dieses Kapitel demnächst gesondert zu behandeln.

An zusammenfassenden Arbeiten der letzten Zeit seien hier zwei kurze Mitteilungen von Kratzer[2]) erwähnt, die aber nur Teilgebiete der Bandenspektroskopie behandeln, und besonders der umfangreiche „Report on Molecular Spectra", herausgegeben von „The National Research Council". Er gelangte allerdings erst nach Fertigstellung dieses Berichtes in unsere Hände, ein Vergleich zeigte jedoch, daß er den unseren nicht berührte, da seine Ziele bedeutend weiter gesteckt sind und das Buch von 368 Seiten eher ein sehr beachtenswertes Lehrbuch der Bandenspektroskopie darstellt, als

1) R. Mecke, Physik. Zeitschr. **26**, 217, 1925 im folgenden als Bericht I zitiert.

2) Anm. bei der Korrektur: Nach einer mündlichen Mitteilung von Herrn Mulliken sind neuerdings in Amerika Zeemaneffektmessungen mit Erfolg an CO-Banden vorgenommen worden, welche die von der Theorie geforderten Aufspaltungen bestätigt haben.

1) F. Knauer u. O. Stern, Zeitschr. f. Phys. **39**, 780, 1927.

2) A. Kratzer, Naturw. **12**, 1054, 1924; Ber. **6**, 422; Enz. d. math. Wiss. **3**, 821, 1909 bis 1926; Ber. **7**, 2112.

einen kurzen Übersichtsbericht der wesentlichsten Arbeiten.

Ein paar Worte seien noch dem Literaturverzeichnis gewidmet. Zunächst sei ausdrücklich hervorgehoben, daß wir nur die neuesten Untersuchungen — von Anfang 1925 bis April 1927[1]) — aufgeführt haben. Alle früheren Arbeiten sind somit, wenn sie nicht im Bericht I enthalten sind, in den zitierten Arbeiten oder in den einschlägigen Werken nachzusehen. Für letzteres kommt vor allem die unter der Presse befindliche Fortsetzung des Handbuches der Spektroskopie von H. Kayser und H. Konen in Betracht, dessen Bände V bis VII systematische und vollständige Übersichten für jedes Element geben. Das Literaturverzeichnis selbst haben wir entsprechend der Kapiteleinteilung auch in fünf Abschnitte zerlegt, um dadurch das Auffinden der Arbeiten zu erleichtern, und aus demselben Grunde zogen wir es auch vor, an Stelle der ausführlichen Titelangaben den wesentlichen Inhalt durch ein paar Stichworte zu charakterisieren. Wofern die betr. Arbeit in den Physikalischen Berichten bereits referiert ist, wurde, wie im Bericht I, auch dieses Zitat mitgeteilt[2]).

§ 1. Allgemeines.

Aus Bericht I sei in bezug auf Struktur und Aufbau eines Bandenspektrums sowie auf allgemeine Gesichtspunkte, die bei der Analyse eines solchen zu beachten sind, folgendes hier nochmals kurz in Erinnerung gebracht:

Die Gesamtenergie eines Moleküls setzt sich ja bekanntlich aus folgenden drei Bestandteilen zusammen: Aus der Elektronenenergie des Leuchtelektrons, der Oszillationsenergie der Kernschwingung und der Rotationsenergie des ganzen Moleküls.

1. Der Sprung der Elektronenenergie legt die Lage eines „Bandensystems" im Spektrum fest. Wir werden sehen, daß diese Energiestufen genau wie bei den Linienspektren aufgefaßt werden können als Differenzen zweier Terme mit der gleichen Bedeutung und Bezeichnung wie dort. (^2S, ^2P, ^2D ... Terme).

2. Die verschiedenen Oszillationsenergien eines Moleküls bestimmen die Abstandsfolgen der Banden in diesem Bandensystem. Unter Vernachlässigung höherer Potenzen von n können wir die Frequenzen der Kanten darstellen durch die Formel

$$\nu = \nu_0 + (a'n' - b'n'^2) - (a''n'' - b''n''^2)$$

und sie demnach in ein Kantenschema einordnen derart, daß (in Emission) die Horizontalreihen die verschiedenen Schwingungszustände des Endtermes darstellen, die Vertikalreihen die des Anfangstermes. Eine Anzahl von Beispielen wird im § 5 angeführt werden.

3. Die Rotationsenergie wird (wieder von höheren Gliedern abgesehen) dargestellt durch Bm^2, wo B das Trägheitsmoment J des Moleküls enthält: $B = h/8\pi^2 J$. Entsprechend den drei Möglichkeiten, die das Auswahlprinzip für den Sprung der Rotationsenergie zuläßt, enthält eine Bande in der Regel drei Zweige, einen P Zweig für den Quantensprung $m \to m+1$, einen R Zweig, $m \to m-1$, und einen Q Zweig, $m \to m$. Letzterer kann unter Umständen auch fehlen. Über die hier auftretenden Kombinationsbeziehungen und die Struktur der Bande, wenn mehrere derartige Zweige vorhanden sind, siehe jedoch Bericht I.

Die Theorie der Bandenspektren scheint jetzt, was Oszillation und Rotation anbetrifft, zu einem vorläufigen Abschluß gekommen zu sein. Man ist, wie auch bei den Linienspektren, davon abgekommen, die einfachen Modelle durch spezialisierte Vorstellungen zu verfeinern und hat es hier bei dem bekannten Hantelmodell zunächst bewenden lassen. Nur über den Einfluß eines etwa vorhandenen Elektronenimpulses auf die Rotationsbewegung sind in neuerer Zeit noch einige Untersuchungen (hauptsächlich Stabilitätsbetrachtungen) gemacht worden, und zwar wurde allgemein dieser Einfluß als Störungsproblem behandelt. Diese Untersuchungen [Hallén (11), Lessheim (19), Mensing (28)] sind insofern von Wichtigkeit, als durch die genaue Kenntnis der Größe und des Verhaltens dieses Elekronenimpulses sofort eine Deutung der Elektronenterme möglich wäre. Die obigen Arbeiten lehnen sich denn auch eng an die Kramers-Paulische Formel $E = B(\sqrt{m^2 - \sigma^2} + \varepsilon)^2$ an, in der ja ε und σ die Komponenten dieses Impulses senkrecht und parallel zur Kernverbindungsachse darstellen (Gesamtimpuls $l = \sqrt{\sigma^2 + \varepsilon^2}$). So zeigt zum Beispiel Mensing (28), daß dieser Impuls im Mittel stets entweder in die Richtung der Kernverbindungslinie fällt, oder aber senkrecht dazu steht[1]), ein „schiefer" Elektronenimpuls quantentheoretisch hingegen nicht möglisch ist. Auf Grund dieser Erkenntnis konnte dann Mulliken (31) in der Tat eine Reihe von Spektraltermen als S, P, D-Terme deuten, worauf wir später noch zurückkommen müssen.

1) Mit einem kurzen Nachtrag bei der Korrektur, der bis Juni 1927 reicht.

2) All denjenigen Verfassern, die uns durch reichliche Zusendung von Separatabzügen ihrer Arbeiten bei der Zusammenstellung dieses Berichtes ganz wesentlich unterstützt haben, möchten wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen.

1) Von kleinen Störungsbeträgen wird dabei abgesehen.

Es war ferner selbstverständlich, daß nach Einführung der neuen Quantenmechanik, die auf Heisenberg einerseits und auf Schrödinger andererseits zurückzuführen ist, das Molekülmodell erneut durchgerechnet wurde. So verschieden auch die Ausgangsideen dieser beiden Theorien sind [die Heisenbergsche stellt ja die Impulskoordinaten als Funktionen einer unendlichen Matrix dar, während die physikalisch anschaulichere Theorie Schrödingers die Bewegung eines Elektrons gewissermaßen als Bewegung eines Wellenpaketes ansieht], hat sich doch herausgestellt, daß zwischen beiden ein inniger Zusammenhang besteht, auf den hier im einzelnen nicht eingegangen werden kann. Gesagt sei nur, daß bei der Durchrechnung des Molekülmodells [Heisenbergsche Theorie: Dennison (6), Halpern (12), Heisenberg (13), Landau (18), Mensing (29); Schrödingersche Theorie: Fues (10), Reiche (34) und Schrödinger (35)], beide Theorien die gleichen Resultate erzielt haben.

In den Serienformeln haben sie gegenüber der früheren Quantentheorie insofern einen wesentlichen Unterschied gebracht, als Rotationsquantenzahl m und Oszillationsquantenzahl n halbzahlig zu wählen sind. Die Rotationsenergie Bm^2 ist nämlich zu ersetzen durch den Ausdruck $B \cdot m \cdot (m+1)$, der nach Hinzufügen des spektroskopisch wohl nicht mehr nachweisbaren Betrages von $B/4$ in die halbzahlige Quantenformel $B(m + {}^1/_2)^2$ übergeht. Bei der Oszillationsenergie ist einfach n durch $n + {}^1/_2$ zu ersetzen. Im übrigen bleiben aber die Formeln und insbesondere die Deutungen der Serienkonstanten bestehen.

Die Halbzahligkeit der Rotationsquantenzahl ist ja schon von jeher aufgefallen (s. Bericht I) und hat Kratzer seinerzeit dazu geführt, den Faktor ${}^1/_2$ als Mittelwert eines Elektronenimpulses zu deuten. Diese Deutung kann jedoch nicht aufrechterhalten werden, denn man trifft die Halbzahligkeit bei fast allen Spektren an, auch dort, wo ein Elektronenimpuls nicht vorhanden ist, so z. B. bei den S-Termen. Als eklatantes Beispiel sei hier nur die Halbzahligkeit im reinen (ultraroten) Rotationsspektrum des HCl erwähnt [Czerny (104)]. Nur dort, wo sicher ein derartiger Elektronenimpuls vorhanden ist, nämlich bei den P-Termen, sind die Quantenzahlen durch das Hinzukommen dieses Impulses ganzzahlig geworden. Die Existenz der Halbzahligkeit dürfte somit bei der Rotationsenergie gesichert sein.

Schwieriger gestaltet sich der Nachweis bei der Oszillationsenergie, deren Hauptbestandteil ja das bei der Rotation nicht vorhandene lineare Glied ist. Aber auch hier läßt sich aus dem Isotopieeffekt (§ 4) mit Sicherheit auf die Halbzahligkeit von n schließen.

An dieser Stelle soll auch die Arbeit von Alexandrow (1) erwähnt werden, der nach der Undulationsmechanik das Wasserstoffmolekülion H_2^+ als einfachstes zweiatomiges Molekül durchrechnet und daraus die Ionisierungsspannung des neutralen Moleküls zu 16,4 Volt bestimmt.

Einige theoretische Arbeiten beschäftigen sich dann noch mit der Festlegung des Potentialverlaufes der das Molekül zusammenhaltenden Kräfte. Rein qualitativ wird derselbe als Funktion des Kernabstandes durch Fig. 1 veranschaulicht. Bei

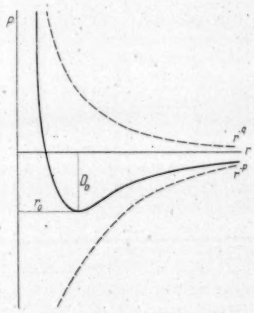


Fig. 1.

Annäherung der beiden Kerne aus dem Unendlichen nimmt das Potential zunächst ab bis zu einem Minimum, das der Gleichgewichtslage r_0 entspricht, um dann infolge der sich rasch vergrößernden Abstoßungskräfte (die mit einer hohen Potenz der Entfernung abnehmen) schnell zu positiven Werten anzusteigen. Für den Fall reiner Radialkräfte (Potential nur Funktion des Kernabstandes) haben nun zunächst Born und Hückel[1]) den Weg angegeben, wie durch Differentiation des ganz allgemein zu haltenden Potentialansatzes nach r die Serienkonstanten zu berechnen sind. (Sie dehnen ihre Untersuchungen auch auf mehratomige Moleküle aus.) Diese Formeln benutzt dann unter anderm Birge (3), um die Frage der Serieneinordnung im Falle der wechselnden Intensitäten (§ 3) zu entscheiden. Ähnlich untersucht Ludloff (20) die Bindungskräfte eines Moleküls (s. a. § 2), und zwar kurz vor dessen Zerfall, um zwei Kriterien dafür aufstellen zu können, wann infolge zu starker Rotation bzw. zu starker Kernschwingung ein derartiger Zerfall zu erwarten ist. Es wird damit wieder die zuerst von Tartakowsky (s. Bericht I) angeschnittene und dann von Kratzer (17) weiter

1) M. Born u. E. Hückel, Physik. Zeitschr. **24**, 1, 1923.

untersuchte Frage einer etwaigen oberen Grenze der Quantenzahlen aufgeworfen. Zu erwarten ist eine solche nur in den Fällen, wo die Bindung homöopolar ist, d. h., wo das Potential der anziehenden Kräfte mit einer höheren als der zweiten Potenz der Entfernung abnimmt.

Der Potentialverlauf läßt sich nämlich formelmäßig wenigstens angenähert wiedergeben durch den schon häufiger für ähnliche Zwecke gemachten Ansatz:

$$P = -e^2\left[\frac{c_1}{r^p} - \frac{c_2}{r^q}\right].$$

Das Potential setzt sich also rein additiv zusammen aus dem Anteil der anziehenden Kräfte $\left(-e^2\frac{c_1}{r^p}\right)$ und dem der abstoßenden Kräfte $\left(+e^2\frac{c_2}{r^q}\right)$. ($e$ = Elektronenladung, c_1, c_2, p und q noch näher zu ermittelnde Bindungskonstanten.) Es kommt nun hauptsächlich darauf an, die Exponenten p und q aus den Serienkonstanten zu bestimmen, und dies ist in der Tat möglich, wenn neben der Kantenformel auch noch das Trägheitsmoment bekannt ist [Mecke (27)]. Hier zeigt sich zunächst, daß die zweiatomigen Wasserstoffverbindungen, von denen wir heute schon eine ganze Anzahl kennen, quasipolar gebunden sind, d. h., es gilt hier noch das Coulombsche Anziehungsgesetz mit $p = 1$, während q etwa die Werte 3 bis 4 annimmt. Bei den Oxyden und Nitriden hingegen haben wir sicherlich unpolare Bindung mit $p = 3$ bis 4 und q etwa $= 5$ bis 9, also Werte, die auch aus anderen, nicht spektroskopischen Bestimmungsmöglichkeiten folgen. Von der gleichen Größenordnung, vielleicht noch etwas größer, sind die Exponenten bei den homöopolaren Molekülen der Elemente. Beim Jod scheint im angeregten Zustand auch der von Franck (39) besonders hervorgehobene Fall der unechten Bindung durch van der Waalssche Kräfte (s. auch S. 487) realisiert zu sein ($p \sim 7$, $q \sim 9$). Auch eine seinerzeit empirisch gefundene Beziehung [Mecke (25)] zwischen Trägheitsmoment und Kernschwingung findet jetzt ihre Erklärung. Bei der Anregung eines Spektrums ändern sich nämlich diese beiden Größen so, daß $r^2 \cdot r^5$ ungefähr konstant bleibt, eine Regel, die mit $p = 3$ aus obigem Ansatze sich leicht ableiten läßt. Eine von Ludloff (21) angegebene Gesetzmäßigkeit über die Abschattierung der Banden in den einzelnen Gruppen des periodischen Systems (bei chemisch nah verwandten Verbindungen soll in aufeinanderfolgenden Gruppen Rot- und Violettabschattierung abwechseln), scheint jedoch nicht die angenommene Allgemeingültigkeit zu haben. (s. Tabelle VII—X).

Hiermit schneiden wir eine Frage an, die schon früher häufig Gegenstand der Diskussion gewesen ist, nämlich die Frage nach den Beziehungen zwischen den Serienkonstanten nah verwandter Verbindungen. Vor Aufstellung der Bohrschen Theorie, als die physikalische Bedeutung dieser Konstanten noch nicht bekannt war, konnten derartige formelmäßige Beziehungen nur empirischen Charakter haben. Jetzt liegen die Verhältnisse aber anders. Zunächst hat sich das verwertbare Zahlenmaterial gerade in den beiden letzten Jahren ganz erheblich vergrößert, konnten doch die dreißig im ersten Bericht erwähnten Bandensysteme hier auf rund 100 vermehrt werden (Tabelle VII—X); außerdem können wir aber auch über die Träger dieser Bandenspektren bedeutend sicherere Angaben machen, als damals. Bei der Diskussion des Materials empfiehlt es sich, [Mecke (27)], eine Einteilung der Verbindungen in vier Gruppen vorzunehmen: 1. Hydride, 2. Oxyde und Nitride, 3. Homöopolare Moleküle und 4. Halogenverbindungen.

Vergleicht man dann innerhalb dieser Gruppen die Trägheitsmomente oder noch besser die daraus berechenbaren Kernabstände, so sieht

Tabelle I. Kernabstände und Trägheitsmomente der Hydride.

	Z	1	2			
K		H_2	He			
	I	$0{,}467 \cdot 10^{-40}$	—			
	r	$0{,}75 \cdot 10^{-8}$	—			
	Z	6	7	8	9	10
L		CH	NH	OH	FH	(Ne)
	I''	2.20	1,71	1,45	$1{,}32 \cdot 10^{-40}$	—
	r''	1,20	1,05	0,97	$0{,}92 \cdot 10^{-8}$	—
	Z	11	12	13	17	18
M		NaH	MgH	AlH	ClH	(A)
	I''	5,10	4,65	4,38	$2{,}60 \cdot 10^{-40}$	—
	r''	1,80	1,71	1,66	$1{,}26 \cdot 10^{-8}$	—
	Z	20	29	30	35	36
		CaH	CuH	ZnH	BrH	(Kr)
N	I'	5,79	4,10	3,80	—	
	r''	1,90	1,59	1,53	—	
	I''	6,53	3,54	4,23	3,25	
	r''	2,01	1,47	1,61	1,41	
	Z	47	48	79	80	
O		AgH	CdH	AuH	HgH	
P	I'	4,57	3,82	4,74	4,22	
	r'	1,67	1,53	1,70	1,60	
	I''	4,37	5,19	4,00	5,14	
	r''	1,63	1,78	1,56	1,77	

Tabelle II. Kernabstände und Trägheitsmomente der Oxyde und Nitride.

El	13	13	13	14	15	21	21	
	BO	*CN*	*C+O*	*CO*	*NO*	*AlO*	*SiN*	
I'	15,6	14,1	16,2	14,2	14,0 24,8	45,9	37,8	$\cdot 10^{-40}$
r'	1,13	1,15	1,20	1,12	1,07 1,42	1,67	1,57	$\cdot 10^{-8}$
I''	12,0	14,6	13,5	18,2	16,7	43,3	37,2	$\cdot 10^{-40}$
r''	1,06	1,17	1,09	1,27	1,16	1,62	1,55	$\cdot 10^{-8}$

Tabelle III. Kernabstände und Trägheitsmomente der Elementmoleküle.

Z	1	2	6	7	7	8	9	53	
	H_2	He_2	C_2	N_2	N_2^+	O_2	F_2	I_2	
I'	0,02	3,87	16,0	15,7	13,4	19,8	—	1200	$\cdot 10^{-40}$
r'	1,06	1,08	1,27	1,17	1,08	1,22	—	3,4	$\cdot 10^{-8}$
I''	0,467	3,64	17,0	17,0	14,5	19,2	29,0	742	$\cdot 10^{-40}$
r''	0,75	1,05	1,32	1,22	1,12	1,21	1,35	2,66	$\cdot 10^{-8}$

man deutlich, wie sich in diesen der Schalenaufbau der Atome widerspiegelt (Tabelle I bis III). Bei Beginn jeder neuen Periode ändert sich nämlich der Kernabstand sprunghaft, um dann jedoch innerhalb der Periode stetig zu verlaufen. Die Hydride zeigen diese Eigenschaft besonders charakteristisch, und die Kurve dieser Kernabstände als Funktion der Ordnungszahl aufgetragen sei deshalb hier gebracht (Fig. 2). Bei den Oxyden und Nitriden liegen die Werte in der Periode *Li—Ne* durchweg zwischen 1,0 und 1,3 A.-E., in der folgenden (*Na—A*) in der Nähe von 1,6 A.-E., ähnliche Werte liefern die Gruppen 3 und 4, wo allerdings die Beobachtungen noch recht spärlich sind. Man ist also auf Grund dieser Vergleiche jetzt in der Lage, die Trägheitsmomente auch bei noch nicht untersuchten Verbindungen gut abschätzen zu können.

Ganz analoge Verhältnisse treffen wir auch bei den Kernschwingungen an, deren Größe durch Molekülmasse und Kernabstand weitgehend bestimmt wird. Die leichten Hydride (Tab. VII) haben durchweg sehr große Kernfrequenzen; bei den Oxyden (Tab. VIII) zeigen sich wieder in den einzelnen Perioden ganz charakteristische Unterschiede und einen besonders regelmäßigen Gang weisen die Halogenverbindungen auf (Tab. X). Man kann also auch hier für eine bestimmte Verbindung die ungefähre Größe der Schwingungsfrequenz voraussagen. Umgekehrt läßt sich aber auch bei bekannter Schwingungsfrequenz jetzt auf den mutmaßlichen Träger des Spektrums schließen, so z. B. bei den meisten in der Tabelle VIII zitierten Elementen, deren sogenannte Metallbanden früher neben dem Oxyd auch manchmal dem reinen Metall zugeordnet wurden[1]). Die Größe der Kernschwingung entscheidet jedoch eindeutig zugunsten des Oxyds [Mecke (27)]. Erwähnt sei noch eine zuerst von Rosen (216) aufgestellte, empirische Regel, deren Anwendung manchmal von Nutzen sein kann. Er zeigt nämlich, daß für die sechste Gruppe des periodischen Systems das Produkt aus Kernschwingung und Ordnungszahl angenähert eine Konstante ist. Für heteropolare Moleküle lautet sie dann $\nu\sqrt{Z_1 \cdot Z_2} = \text{const}$, oder, bei der Reduktion auf gleiche Masse, $\nu\sqrt{\mu}\sqrt{Z_1 + Z_2} = \text{const}$ [Mecke (27)]. Besonders die Halogenverbindungen befolgen diese Regel gut. Unter Verzicht auf weitere Einzelheiten, die in der zitierten Arbeit

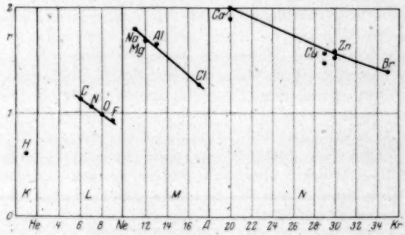


Fig. 2.

nachgelesen werden können, wenden wir uns jetzt der im Bericht I noch nicht erörterten Frage nach den Elektronentermen zu.

Hier hat sich nun gezeigt, daß die schon damals vermutete Analogie zwischen Linien- und Bandenspektren tatsächlich sehr weit getrieben werden kann. So führt Hund (15) die vom Verf. (s. Bericht I) begonnene formale Systematik der Elektronenterme unter dem Gesichtspunkte der Richtungsquantelung mit Erfolg weiter durch und erklärt daraus das Verhalten der verschiedenen Bandentypen (im Bericht I mit Typus I, II und III bezeichnet). In einer neueren Arbeit schlägt derselbe Verfasser [Hund (16)] dann einen etwas anderen Weg ein, um qualitativ die Anzahl und Eigenschaften der bei Molekeln zu erwartenden Elektronenterme zu bestimmen:

Er läßt nämlich durch einen adiabatischen Prozeß zwei zunächst vollkommen getrennte Kerne sich einander nähern bis zur vollkommenen Vereinigung in einen einzigen Kern und bestimmt aus den Eigenfunktionen der neuen Quantenmechanik die zwischen diesen beiden Grenzfällen (die ja Atome mit evtl. bekannten

1) R. Eisenschitz u. A. Reis (125) versuchen neuerdings, die Frage auf Grund von Flammenuntersuchungen zu lösen.

Termen darstellen) vorkommenden Terme. Es bleibt abzuwarten, wie sich dieser Gedankengang in der Praxis auswirkt[1]).

Absolute Werte von Elektronentermen in Form von Rydbergtermen sind bisher nur beim Wasserstoff [Sandemann (217)] und besonders beim Helium [Curtis und Long (109)] aufgefunden worden. [Über die theoretische Möglichkeit derartiger Terme s. Nicholson (33)].

Mulliken (191) bringt hier eine Tabelle der effektiven Quantenzahlen n^*, $\left[n^* = \sqrt{\frac{R}{\nu}}\right]$, die zeigt, wie vollständig das Serienschema bekannt und die Analogie zwischen Atom und Molekül durchführbar ist.

Zur Festlegung der Termbezeichnung (^1S, ^1P, ^1D.....), d. h. der inneren Quantenzahlen, sind infolge dieser engen Analogie mit den Atomspektren nun eine ganze Reihe von Wegen möglich, die auch alle mit Erfolg beschritten worden sind [Birge (4), Hulthén (145), Mecke (22—27), Mulliken (30—32a—d)]: Man stellt zunächst fest, wieviel Elektronen das betr. Molekül überhaupt besitzt, wieviele von diesen zur Bindung der Kerne benötigt werden und wieviele schließlich noch frei als Leuchtelektronen zur Verfügung stehen, daraufhin stellt man einen Vergleich auf mit dem entsprechenden Atom, das die gleiche Anzahl von freien Elektronen hat.

So haben z. B. die Verbindungen BeF, BO, CN und $C{+}O$ sämtlich gleiche Elektronenzahl, nämlich 13, und Mulliken (30) nimmt nun an, daß von den jeweilig 9 Valenzelektronen (die 4 andern verbleiben in den K-Schalen der beiden Atome) sich 8 zu einer gemeinsamen Bindungsschale vereinigt haben und daß nur das neunte als Leuchtelektron in Betracht kommt. Wir haben somit die Spektren dieser Verbindungen mit dem Linienspektrum des Na zu vergleichen und ebenso müssen die Verbindungen MgF, AlO und SiN die gleiche alkaliähnliche Struktur aufweisen. In derselben Weise setzt dann auch Birge (95, 97) die Spektren von CO und $C{+}O$, bei denen heute die meisten Elektronenterme bekannt sind, in Beziehung zu dem Linienspektrum des Mg bzw. Mg^+. Fig. 8 zeigt, inwieweit ein solcher Vergleich zulässig ist (s. auch Tab. IV mit den bisher ermittelten Termen.)

Eine weitere Möglichkeit zur Festlegung der Terme, auf die auf S. 480 schon hingewiesen wurde, besteht in der direkten Bestimmung des Gesamtelektronenimpulses l ($l = 0, 1, 2, \ldots$ für S, P, D ... Terme) aus der Kramers- und Paulischen Formel für die Rotationsenergie [Mulliken (31)].

1) Anm. bei der Korrektur: Inzwischen ist eine beachtenswerte Fortsetzung dieser Arbeit (Hund 16b) erschienen, auf die hier aber nur hingewiesen werden kann.

Tabelle IV.

Elektronenterme einiger Bandenspektren.

AlH	^1S	0	CO	^1S	0
	^1P	23477		^3P_i	48426 bis 48530
AuH	^1S	0		^1P	64737
	^1P	27342		^3S	83817
	$^1S(?)$	38230		^1S	86894
CaH	^2S	0		?	92086
	$^2P_1$	14392	$C{+}O$	^2S	114966
	$^2P_2$	14472			
	^2S	15753		$^2P_1$	135312
				$^2P_2$	135438
	?	28353		^2S	160604
CuH	^1S	0	CN	^2S	0
	^1S	23311		$^2P(?)$	14430
ZnH	^2S	0		^2S	25800
	$^2P_1$	23263	NO	$^2P_1$	0
	$^2P_2$	23594		$^2P_2$	120
CdH	^2S	0			
	$^2P_1$	22278		^2S	44076
	$^2P_2$	23279			
HgH	^2S	0		$^2P_1$	45486
	$^2P_1$	24934		$^2P_2$	45515
	$^2P_2$	28617			

Neben dieser formelmäßigen Berechnung ergibt er sich aber auch unmittelbar aus dem Serienverlauf, sobald es gelingt, in der Gegend des Serienanfanges $m = 0$ die Anzahl der ausfallenden Linien festzustellen, da der Minimalwert, den die Laufzahl m (= Totalimpuls) annehmen kann, eben dieses l ist. Es führt leider zu weit, auf alle Einzelheiten hier einzugehen, und wir bringen deshalb nur die Tabelle IV, die alle bisher so bestimmten Elektronenterme enthält. Der tiefste Term ist dabei, wie üblich, als Ausgangspunkt angenommen worden.

Kleinere Änderungen wird sich die Tabelle allerdings später noch gefallen lassen müssen, da in einigen Punkten noch Unsicherheiten bestehen. Wir möchten auch erwähnen, daß bei Bandenspektren das Auswahlprinzip $\Delta l = +1$ nicht zu gelten scheint, d. h. es kommen die bei Linienspektren verbotenen Kombinationen $S \to S$ und $P \to P$ ($\Delta l = 0$) häufiger vor, dabei gilt offenbar die Regel, daß dann in der Bande keine (oder wenigstens nur sehr schwache) Q-Zweige auftreten, während sie bei den üblichen Kombinationen $\Delta l = +1$ ($S \to P$, $P \to D$) bis jetzt stetz beobachtet worden sind.

Die letzte Möglichkeit, Elektronenterme zu bestimmen, ist durch einen Vergleich der Termaufspaltungen gegeben, was durch eine ganze Anzahl von Beispielen belegt werden kann. Wir wissen jetzt mit Sicherheit, daß bei Bandenspektren der Wechselsatz anzuwenden ist, d. h. Moleküle mit ungerader Elektronenzahl haben gerade Multiplizität, die mit gerader Anzahl jedoch ungerade Multiplizität. Hierbei ist allerdings noch ein Unterschied zu machen zwischen der noch nicht ganz geklärten Multiplizität des Rotations-

termes und der des Elektronentermes. Nur für die letztere sollen die folgenden Überlegungen gelten. Führt man die Aufspaltung dieses Elektronentermes, wie es Landé[1]) bei den Linienspektren tut, auch auf Tauchbahnen zurück, so kann man aus der Landéschen Formel $\Delta\nu = \frac{R\alpha^2 Z_i^2}{n_a^3 k(k-1)}$ unter Umständen angenähert die effektive Quantenzahl n_a berechnen und daraus dann die Größe des Elektronentermes abschätzen [Mecke (22)]. Eine Schwierigkeit besteht aber noch: Wir haben es nämlich mit zwei Kernen zu tun, und die Tauchbahn kann deshalb entweder durch die Elektronensysteme beider Kerne führen oder auch nur durch das eine. Beide Fälle sind beobachtet worden [Mecke (24, 26, 27)]. Tauchbahnen in beide Systeme sind jedoch stets daran kenntlich, daß die Aufspaltung proportional ist der Summe der Quadrate beider effektiven Ordnungszahlen $[Z_1^2 + Z_2^2]$; als Beispiel führen wir an die Dubletts der Erdalkalihalogenide (mit Ausnahme derjenigen der Fluoride).

Die dann aus der Landéschen Formel berechnete effektive Quantenzahl $n^* = 2{,}15$ läßt auf $2\,^2P_i$ Terme schließen.

Dubletts der Erdalkalihalogenide.

	$Ca\,(Z_i = 17{,}3)$	$Sr\,(31)$	$Ba\,(50)$
$Cl\,(Z_i = 15)$	76,3	156	389
$Br\,(34{,}5)$	219	321	545
$J\,(51)$	426	554	756

Dubletts der Erdalkalifluoride.

	MgF	CaF	SrF	BaF
$\Delta\nu$	22	74,0	279,6	660
	Na	K	Rb	Cs
$\Delta\nu$	17,2	57,7	237,6	554,1
$\Delta\nu_{red}$	27	82	284	665

Bei den Fluoriden liegt der zweite Fall vor, daß das Elektron nicht mehr in das Halogenatom eintaucht; die Aufspaltung gleicht hier der Größe nach vollkommen den Aufpaltungen der Alkalien, da nur eines der beiden Valenzelektronen des Erdalkalis an das elektronegative Fluor abgegeben wird. Zum Vergleich muß allerdings vorher die Aufspaltung nach der Landéschen Formel stets auf gleiche effektive Ordnungszahl reduziert werden ($\Delta\nu_{red}$), da sie ja bei den Erdalkalien um rund eine Einheit größer ist, als bei den Alkalien. Bei den Hydridverbindungen (s. Tabelle), wo die Verhältnisse besonders einfach liegen, gilt dieser spezielle Verschiebungssatz, nach dem die Molekültermaufspaltung der des Atoms beim vorhergehenden Element gleichkommt, ganz allgemein.

Man kann daraus auch noch den Schluß ziehen, daß die Bindungsschale hier eine impulslose Zweierschale ist, ähnlich der K-Schale beim Heliumatom [Mecke (27)].

Wir bringen nun noch die Aufspaltungen bei den Kupferhalogeniden (Tripletts), bei denen

Tripletts der Kupferhalogenide.

	CuF	$CuCl$	$CuBr$	CuJ
$\Delta\nu_1$	2196	2335	2540	3221
$\Delta\nu_2$	—	110	423	1053
$\Delta\nu_1 - \Delta\nu_2$	2196	2225	2117	2168

der Betrag $\Delta\nu_1 - \Delta\nu_2$ (zum Vergleich sei auf Ni, $\Delta\nu = 2216$ hingewiesen) dem Kupferatom zukommt, die Beträge $\Delta\nu = 110\,(Cl)$, $423\,(Br)$, $1053\,(J)$ jedoch den Halogenatomen. Als letztes Beispiel für die Festlegung der Elektronenterme aus der Größe ihrer Aufspaltung möchten wir die Tatsache anführen, daß die Verbindungen OH ($\Delta\nu = 126{,}6$), $BO\,(126)$, $C{+}O\,(126)$ und $NO\,(120)$ fast die gleiche Aufspaltung haben; es ist also wahrscheinlich, daß hier ein Elektronenterm des Sauerstoffs vom Betrage rund 120000 [Mecke 22)] vorliegt.

Dubletts der Hydride.

	CH	NH		OH	MgH	CaH	ZnH	CdH	HgH
$\Delta\nu$	19	25	36	126,6	(22)	79,9	330,4	1001,0	3683,2
	B	C		N	Na	K	Cu	Ag	Au
$\Delta\nu$	15,5	16	29	85,3	17,2	57,7	248,4	919,9	3815,5
$\Delta\nu_{red}$	25	22	39	138	27	82	357	1040	3910

1) A. Landé, Zeitschr. f. Phys. **25**, 46. 1924.

§ 2. Dissoziation von Molekülen.

Der Zerfall eines Moleküls in seine Bestandteile kann auf folgende drei Arten vor sich gehen:

1. Man kann dem Molekül durch Anregung eine derartige Rotation erteilen, daß die Zentrifugalkraft überwiegt und das Molekül auseinanderfliegt; oder aber

2. man teilt der oszillierenden Kernschwingung einen solchen Energiebetrag mit, daß dadurch die Zerreißgrenze der Bindung überschritten wird und das Molekül gleichfalls dissoziiert;

3. man sprengt den Molekülverband durch ein Elektronenbombardement.

Alle drei Möglichkeiten sind spektroskopisch nachgewiesen worden. Zum ersten Fall teilt Ludloff (20) [vgl. auch Hallén (11)] drei Beispiele dafür mit, daß schon bei relativ kleiner

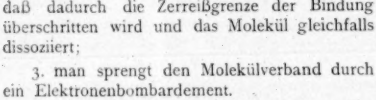


Fig. 3.

Rotationsenergie das Molekül unstabil werden kann. Dies zeigt sich spektroskopisch darin, daß von einer bestimmten Linie an die Intensität der Serien plötzlich stark abnimmt, die Linien unscharf werden und schließlich ganz verschwinden. So hört z. B. bei HgH die Serie schon mit $m = 31$ auf, bei AlH mit $m = 23$ und bei CaH bricht sie bereits bei $m = 11$ ab. Wie Ludloff nun gezeigt hat, ist die Bedingung für diese Unstabilität der Bewegung das Verschwinden des zweiten Differentialquotienten der Rotationsenergie, d. h. $\frac{d^2F_{(m)}}{dm^2} = 0$. Selbstverständlich reicht dann der einfache Energieausdruck $F(m) = Bm^2$ zur Darstellung der Serie nicht mehr aus und muß durch höhere Glieder ergänzt werden.

Auf den zweiten Fall, die Unstabilität der Kernschwingung, hat zuerst Franck (39) hingewiesen an Hand einer Anzahl typischer Absorptionsspektren (Cl_2, Br_2, J_2, Hg_2), bei denen die Glieder einer Kantenserie ($n = \text{const}$) zu einer Stelle hin konvergieren, an die sich, genau wie an der Seriengrenze eines Linienspektrums, eine kontinuierliche Absorption anschließt (Fig. 3). Beim Atom wird dieses Verhalten durch Ionisation erklärt; beim Molekül sieht Franck darin eine Zerfallserscheinung, und zwar sollen hier die beiden Atome des Moleküls mit einem Überschuß an kinetischer Energie auseinanderfliegen und dadurch Veranlassung zu der beobachteten kontinuierlichen Absorption geben. Der Abstand der Konvergenzstelle (kinetische Energie = 0) von der „Nullage" (schwingungsloser Zustand = 0) des Bandensystems stellt dann nach der bekannten $h \cdot \nu$-Beziehung die zur Trennung der Moleküle notwendige Energie dar, eine Größe, die sich durch thermochemische Messungen leicht nachkontrollieren läßt. Bei der spektroskopischen Bestimmung besteht allerdings noch die Schwierigkeit, daß wir zunächst nicht wissen, wie das Molekül zerfällt, ob es beim Zerfall normale, angeregte oder ionisierte Atome bzw. Ionen liefert. In den beiden letzten Fällen ist nämlich die Anregungs- bzw. Ionisierungsenergie A noch von dem aus der Lage der Konvergenzstelle erhaltenen Wert E_k abzuziehen, um die Dissoziationsenergie D der Molekel beim Zerfall in normale Atome zu erhalten. Es ist stets $E_k = A + D$.

Franck (39), Dymond (38) und besonders Kuhn (43) haben diese Frage bei den Halogenen näher untersucht und gefunden, daß der Zerfall ein normales und ein zum metastabilen $2p_1$-Term angeregtes Atom liefert. Wir geben die Tabelle von Kuhn hier wieder (Tab. V), deren Werte mit den thermochemisch bestimmten Daten recht gute Übereinstimmung zeigen.

Bemerkt sei noch ausdrücklich, daß ein derartiges kontinuierliches Spektrum im allgemeinen nur in Absorption, nicht aber in Emission zu erwarten ist [s. hierzu auch § 5 sowie Wolf (251) und Schüler und Wolf (218)]. Durch Arbeiten von Birge und Sponer (37, 44) wird es aber sehr wahrscheinlich, daß auch im Falle der Emission lediglich durch Extrapolation der Kantenformel auf die selbst nicht beobachtbare Konvergenzstelle recht brauchbare Werte für die Dissoziationsenergie erhalten werden können. Diese Möglichkeit besteht besonders dann, wenn sich bereits in der Kantenformel die Unstabilität

Tabelle V. Dissoziationsenergien.

	Wellenlänge der Konvergenzstelle	$h \cdot \nu_c$	$2\,^2P_2 - 2\,^2P_1$	D berechnet	D (therm.)
Jod	4995 Å.	2,469 V.	0,937 V.	1,532 V. = 35,2 Kal.	34,5 Kal.
Brom	5107	2,415	0,454	1,961 = 45,2	46,2
Chlor	4785	2,577	0,109	2,538 = 58,5	57

der Bindung durch das Auftreten höherer Potenzen von n zeigt, doch scheint mit einiger Vorsicht auch noch die in der Regel weitgehende Extrapolation der nur zweikonstantigen Formel $an - bn^2 (D = a^2/4b)$ anwendbar zu sein. Diese Extrapolation ist aber dann und nur dann erlaubt, wenn unpolare Bindungen vorliegen, nicht jedoch für polare [Birge und Sponer (37), Ludloff (20)]. Im ersten Fall hat man nun nach Franck bei homöopolarer Bindung wiederum folgenden Unterschied zu machen: Bei der sog. unechten Bindung behalten die Atome ihr eigenes Elektronensystem und werden nur durch dieselben Kräfte zusammengehalten, die auch in der van der Waalsschen Zustandsgleichung eine Rolle spielen; man kann sich diese Moleküle gewissermaßen durch einen adiabatischen Näherungsprozeß entstanden denken. Bei der echten Bindung hingegen werden die Atome durch gemeinsame Bindungselektronen (Valenzelektronen einer gemeinsamen Bindungsschale) zusammengehalten und eine adiabatische Trennung ist nicht ohne weiteres ausführbar[1]). Im letzteren Fall ließe sich daher die Möglichkeit einer spektroskopischen Bestimmung der Dissoziationsenergie anzweifeln, trotzdem scheint, wie gesagt, die Methode auch hier anwendbar zu bleiben. In Tabelle VI, die die bisher spektroskopisch ermittelten Energien enthält, hat vielleicht die Dissoziationsenergie des Wasserstoffs das größte Interesse. In Betracht kommt hier nämlich nur das im Schumanngebiet gelegene Spektrum, welches den Normalzustand des Wasserstoffmoleküls als Ausgangszustand besitzt. Es ist in Emission in bezug auf Dissoziationsenergie von Witmer (45) untersucht worden. Aber auch im Absorptionsspektrum ließ sich nach Dieke und Hopfield (119) die Konvergenzstelle direkt experimentell feststellen. Beide Bestimmungsmethoden ergaben gut übereinstimmende Werte.

Für den Fall der polaren Bindung (die obigen Überlegungen sind ja nur auf unipolare Moleküle anwendbar) scheint ein anderer Weg zur spektroskopischen Bestimmung der Dissoziationsenergie gangbar zu sein: Man berechnet aus den Serienkonstanten, evtl. unter Zuhilfenahme anderer optischer Konstanten (Molrefraktion), den Potentialverlauf der Bindung (s. Fig. 1) und kann dann durch Extrapolation auf die Größe der Dissoziationsenergie schließen [s. Hund (14), der diesen Weg besonders für mehratomige Moleküle einschlägt. Kemble (40), Mecke (27)]. Auf diese Weise erhielt man z. B. für *HCl* durchaus plausible Werte

Den dritten Fall der Molekültrennung[2]), Dissoziation durch Elektronenstoß, untersucht neuerdings wieder Kondratjew (42) beim Stickstoff. Er findet hier eine Dissoziationsspannung von 32 Volt, was mit dem Wert von 11,4 Volt der Tabelle nicht übereinstimmt, und schließt daraus auf den Zerfall in zwei angeregte Atome.

Tabelle VI. Dissoziationsenergien[1]).
1 Volt = 8100 cm^{-1} = 23,07 K cal.

	Spektroskopisch	Andere Methoden
H_2	4,36 V. = 100 K cal.	4,2 = 97 K cal
N_2	11,9 V. = 274	11,4 V. = 263
N_2^+	9,1 V. = 210	
O_2	7,0 V. = 162	6,5 V. = 150
O_2^+	6,5 V. = 150	
S_2	4,8 V. = 112	3,9 V. = 90
Se_2	3,6 V. = 84	
Te_2	2,8 V. = 65	
CO	11,2 V. = 258	10,8 V. = 249
C^+O	9,8 V. = 226	
NO	6,8 V. = 182	8,3 V. = 191
HCl	12 V. = 280	13,7 V. = 316
AgJ	2,3 V. = 54	2,0 V. = 47
NaJ	< 3,1 V. = 73	2,7 V. = 63
KJ	3,2 V. = 75	3,6 V. = 84
CsJ	3,2 V. = 75	3,2 V. = 75
$NaBr$	3,9 V. = 91	3,6 V. = 84
KBr	3,9 V. = 91	4,3 V. = 100
KCl	4,5 V. = 103	4,5 V. = 103

§ 3. Intensitätsverteilung.

Das Intensitätsproblem, dessen Lösung bei den Linienspektren durch eine ganze Anzahl von theoretischen und experimentellen Arbeiten weitgehend gefördert wurde, hat leider bei den Bandenspektren noch nicht mit dem gleichen Erfolg behandelt werden können. Es liegt dies einerseits an den experimentellen Schwierigkeiten einer guten quantitativen Messung, andererseits auch an der Problemstellung selbst. Neben Ultrarotmessungen bei den Halogenwasserstoffen, durch die die Absorptionsstärke der Linie wenigstens angenähert wiedergegeben wird, existiert nur eine quantitative Messung für das nahe Ultraviolett, und diese wartet noch der Auswertung, da sie den bisherigen theoretischen Voraussagen

1) Anm. bei der Korrektur: Neuerdings wird dieser Unterschied fallen gelassen, da auch bei echter Bindung adiabatische Trennungsprozesse möglich sind (s. Franck, Kuhn und Rollefson (258), ferner Hund (16a, b). Die Verfasser bestimmen gleichzeitig die Dissoziationsenergien der Alkalihalogenide *NaJ*, *KJ*, *CsJ*, *NaBr*, *KBr* und *KCl* aus ihren Absorptionsspektren (s. Tab. VI).

1) Für Hg_2 Moleküle s. Koernicke (41).

2) Siehe hierzu besonders das Buch von J. Franck und P. Jordan, „Anregung von Quantensprüngen durch Stöße".

nicht vollkommen zu entsprechen scheint. Sewig (66) hat nämlich nach einem von Frerichs[1]) ausgearbeiteten photographischen Meßverfahren die Intensitätskurve der Cyanbande λ 3883 unter verschiedenen Anregungsbedingungen festgelegt, desgleichen die der negativen Stickstoffbande λ 3914, bei der die bekannte, noch zu behandelnde Anomalie der wechselnden Intensitäten (s. unten) auftritt.

Theoretisch ist das Problem aber von verschiedenen Seiten ausführlich untersucht worden. Ganz allgemein ist ja die Intensität einer Linie proportional $p \cdot e^{-E/kT}$, wo $e^{-E/kT}$ die Boltzmannsche Verteilungsfunktion bedeutet, p die sog. Zustandswahrscheinlichkeit, die unabhängig von der Temperatur und nur eine Funktion der Quantenzahlen ist. Es besteht nun die Aufgabe, p zu bestimmen. Kemble (58) versuchte diese Werte korrespondenzmäßig abzuleiten (er deutet auch die Tatsache, daß in Emission der P Zweig, in Absorption der R Zweig der intensivere ist), während Fowler (51) und fast gleichzeitig auch Dieke (49) von den Burger-Dorgeloschen Summenregeln ausgehen. Je nach den Gesichtspunkten, die dabei zugrunde gelegt werden, erhalten sie für die statistischen Gewichte bei den verschiedenen Rotationszuständen m die Zahlenreihen

$$p = 1, 3, 5, 7, 9 \ldots\ldots = 2m + 1$$

oder

$$p = 2, 4, 6, 8 \ldots\ldots = 2m$$

[s. hierzu auch die Diskussion von Kemble (57)].

Etwas kompliziertere Gesetzmäßigkeiten für p finden dann Hönl und London (55), die noch einen Elektronenimpuls senkrecht zur Kernachse berücksichtigen und durch einen Grenzübergang aus den von Sommerfeld und Hönl sowie von Kronig bzw. Russel abgeleiteten Intensitätsformeln der Linienspektren ähnliche Gesetze für die Bandenlinien aufstellen. Diese Formeln wendet nun Mulliken (64)[2]) nach einigen kleineren Umformungen auf Systeme von Einfachtermen mit recht gutem Erfolge an, und zwar bei CuH ($^1S \to {}^1S$), He ($^1P \to {}^1S$ und $^1D \to {}^1P$), AlH ($^1P \to {}^1S$) und CO ($^1S \to {}^1P$), allerdings stehen hier nur Intensitätsschätzungen (teils Augenschätzungen, teils Registrierkurven der Plattenschwärzungen) zur Verfügung, immerhin scheint aber die Übereinstimmung befriedigend zu sein.

Eine weitere Folgerung aus den Hönl-Londonschen Formeln sei hier noch hervorgehoben: Ändert sich der Elektronenimpuls bei der Emission des Spektrums nicht ($\Delta l = 0$), so muß der Q Zweig eine rasch abklingende Intensität besitzen, ein Fall, der neuerdings von Jenkins, Barton und Mulliken (152) beim NO Spektrum (β Banden) tatsächlich beobachtet zu sein scheint. Im übrigen haben die Formeln jedoch bei Dublettermen und höheren Multiplizitäten bisher ihre experimentelle Bestätigung noch nicht gefunden, so daß sie wohl noch abzuändern wären. Die Schwierigkeit liegt u. E. auch in dem starken Einfluß, den bei diesen kleinen Energiebeträgen die Maxwellsche Verteilungsfunktion auf den Intensitätsverlauf besitzt. Die Prüfung derartiger Formeln setzt deshalb gleichzeitig eine genaue Kenntnis der Temperatur voraus.

Natürlich hat man auch versucht, mit Hilfe der neuen Quantenmechanik von Heisenberg bzw. der Wellenmechanik von Schrödinger die Intensitäten zu berechnen, es besteht ja gerade der Vorzug dieser beiden neuen Quantentheorien in der Möglichkeit, solche Probleme jetzt streng mathematisch behandeln zu können. Versuche in dieser Richtung sind von Fues (52) unternommen worden, der im allgemeinen zu den Fowlerschen und Hönl-Londonschen Intensitätsformeln gelangt, außerdem aber noch die Abhängigkeit der Intensität von der Oszillationsschwingung n berücksichtigt. Einen ähnlichen Versuch kündigt Hoygt (56) in einer kurzen Notiz an, [s. auch Dennison (6)] während Rademacher und Reiche (65) den symmetrischen Kreisel nach der Schrödingerschen Undulationsmechanik quanteln und dabei auch Intensitätsfragen anschneiden.

Interesse gewinnt nun in diesem Zusammenhang die Frage nach einer Deutung der wechselnden Intensitäten in den Serien einer Bande. Bekanntlich zeigt sich dieselbe ja bei allen symmetrisch gebauten Molekülen, und zwar nur bei diesen (festgestellt ist sie bei H_2, He_2, C_2, N_2, O_2, wahrscheinlich auch bei F_2 und J_2). Man war allerdings eine Zeitlang geneigt [so z. B. Dieke (50)], die Serie deshalb in zwei Teilserien zu zerlegen, eine Ansicht, die sich jedoch nicht hat durchsetzen können, so daß die schon lange vertretene Auffassung einer einzigen Serie [Mecke (61, 62)], jetzt allgemein als richtig angenommen sein dürfte. Wegen der Gründe, die für eine solche Auffassung sprechen, sei auf die diesbezüglichen Arbeiten von Birge (3), Mecke (62, 63) und Mulliken (31, 32, 191) verwiesen. Hervorheben möchten wir nur noch, daß diese Intensitätsanomalie jetzt auch bei Helium und Sauerstoff gesichert ist, wo man bisher wegen des gänzlichen Ausfallens jeder zweiten Linie eine falsche Serienzusammenfassung vorgenommen hatte [s. Bericht I, ferner Mulliken (191)].

1) R. Frerichs, Zeitschr. f. Phys. **35**, 524, 1926.

2) Anm. bei der Korrektur: In demnächst in Phys. Rev. erscheinenden Arbeiten werden diese Formeln noch weiter ausgebaut und mit Erfolg angewendet. Die Zusendung dieser Arbeiten verdanken wir der Freundlichkeit von Herrn Mulliken.

Es leuchtet ein, daß die Ursache dieser Anomalie an eine Symmetriebedingung geknüpft ist [Mecke (62)]. Von diesem Gesichtspunkte geht denn auch Slater (67) aus, wenn er für symmetrische Moleküle bei der Rotationsquantelung den Variationsbereich nur von 0 bis π annimmt, während für unsymmetrische Moleküle der ganze Integrationsbereich 0 bis 2π durchlaufen werden muß. Heisenberg (54) versucht, die Erscheinung als einen Resonanzeffekt zu deuten, indem er die Eigenfunktionen des Moleküls ganz allgemein in solche einteilt, die symmetrisch in den Koordinaten der Kerne sind, und in solche, die antisymmetrisch sind. Auch er kommt auf diese Weise zum Ausfallen jeder zweiten Bandenlinie bzw., wenn kleine Symmetriestörungen auftreten, zu einer verringerten Intensität der betreffenden Linien. In ähnlicher Weise erstreckt er seine Überlegungen auf dreiatomige Moleküle, was jedoch vorläufig nur theoretisches Interesse hat.

Während die Intensitätsverteilung der Linien einer Bandenserie eine gewisse Gleichmäßigkeit aufweist, — mit wachsender Rotation steigt die Intensität der Linien bis zu einem durch die Temperatur bedingten Maximum an und nimmt dann wieder ab — zeigt sich dagegen bei der Intensitätsverteilung der Kanten eine große fast regellose Mannigfaltigkeit, auf die bereits im Bericht I hingewiesen wurde. An neueren Mitteilungen über das vorliegende empirische Material verweisen wir auf die Arbeiten von Mecke (63), Mulliken (75) und Ritschl (214). Nach diesen Untersuchungen können wir jetzt zwei Grenzfälle der Intensitätsverteilung unterscheiden, zwischen denen alle möglichen Übergänge beobachtet worden sind:

1. Die Banden ordnen sich zu typischen Gruppen, die im Kantenschema die Diagonalen, $n'' - n' = \text{const}$, einnehmen. Die Mitteldiagonale, $n'' - n' = 0$, ist dabei stets die intensivste, zu ihren beiden Seiten ist dann die Intensität wesentlich geringer. (Bei zu kurzen Expositionszeiten wird häufig nur diese Mitteldiagonale gefunden.) Innerhalb einer solchen Bandengruppe nimmt die Intensität mit wachsendem n' und n'' stetig ab, doch sind auch einige Fälle bekannt, wo in den Nebendiagonalen das Intensitätsmaximum nicht bei der ersten, sondern erst bei einer der folgenden Kanten liegt (Beispiel CN, Fluorverbindungen).

2. Das Bandensystem ist nicht nach Diagonalen ausgebildet, sondern nach Horizontal- ($n' = \text{const}$) oder nach Vertikalreihen ($n'' = \text{const}$). Erstere Verteilung tritt mehr bei Emissions-, letztere bei Absorptionsbeobachtungen auf. Diese Bevorzugung von n' (Emission) oder n'' (Absorption) macht sich auch schon im Fall 1 darin geltend, daß die Intensitätsverteilung nie vollkommen symmetrisch zur Mitteldiagonale verläuft. Besonders deutlich tritt dies beim CuJ durch Vergleich der Emissionsmessungen von Mulliken (75c) mit den Absorptionsmessungen von Ritschl (214) zutage. Diese Bevorzugung ist aber lediglich darauf zurückzuführen, daß die Intensität abhängig ist von der Zahl der Moleküle, die sich in dem jeweiligen Anfangszustand (n' bei Emission, n'' bei Absorption) befinden. Aus dem gleichen Grunde ist auch bei Reihenanordnung die erste Reihe $n' = 0$ bzw. $n'' = 0$ die intensivste, wenn allerdings auch durch besondere Anregungsbedingungen diese unterdrückt werden und eine andere Reihe dafür besonders intensiv auftreten kann. (Wir erwähnen das bevorzugte Erscheinen von $n' = 11$ der ersten positiven Stickstoffgruppe bei Anregung mit aktivem Stickstoff [(Birge (92), Sponer (223)] und das alleinige Auftreten der Serie $n' = 3$ im Wasserstoffspektrum in einem Argonwasserstoffgemisch [Witmer (45)]. Innerhalb einer Serie $n = \text{const}$ nimmt die Intensität erst zu und dann wieder ab, so daß sich der Anfang der Serie in der Regel nur dann bestimmen läßt, wenn Emissions- ($n' = 0$) und Absorptionsbeobachtungen ($n'' = 0$) gleichzeitig vorliegen, da die jeweils ersten Glieder der Serien nicht oder nur mit sehr geringer Intensität erscheinen. (Beispiel NO, CO und N_2).

Für diese beiden Intensitätsverteilungen der Kanten gilt nun die folgende Regel: Die Diagonalausbildung, $n'' - n' = \text{const}$, tritt stets dann ein, wenn sich beim Elektronensprung die Kernschwingungsfrequenz wenig ändert, und zwar scheinen die Diagonalserien um so länger zu sein, je geringer diese Änderung ist (Erdalkalifluoride), der Fall 2 ist dagegen immer mit starker Änderung der Oszillationsenergie verbunden (Halogene).

Vom theoretischen Standpunkt aus ist dies Problem der Intensitätsverteilung der Kanten im Bandensystem verschiedentlich bearbeitet worden. Korrespondenzmäßig müßten sich ja die Intensitäten wenigstens angenähert aus den Amplituden der Oberschwingungen in der Fourierentwicklung bestimmen lassen. Dies trifft auch bis auf geringe Abweichungen zu für die ultraroten Kernschwingungsbanden, bei denen die Elektronenenergien nicht angeregt sind. (Dennison (47), der die Rechnungen auch auf mehratomige Moleküle ausdehnt.) Es trifft aber sicher nicht mehr zu, sobald noch Elektronensprünge mit hinzukommen [Mecke (63)]. Hier hat wohl zuerst Lenz (60) auf den Einfluß der Wechselwirkung zwischen Kernschwingung und Elektronenbewegung hingewiesen, er untersucht im Einzelfall, ob die Störung des Leuchtelektrons durch die Kernschwingung groß oder klein ist im Verhältnis zur Kernschwingung selbst. Das

Maß für diese gegenseitige Beeinflussung führt er dabei als Faktor eines Störungsgliedes in die Schwingungsgleichung des Oszillators ein. Prinzipiell lassen sich auf diese Weise die beobachteten Intensitätsverteilungen gut erklären. (Als Beispiel wird die zweite positive Stickstoffgruppe angeführt.)

Eine mehr quantitative Lösung des Problems versucht Condon (46) in einer neueren Arbeit. Er geht dabei von einer Überlegung Francks (39) aus, der die oben gegebenen Intensitätsregeln wie folgt veranschaulicht:

Fallen die beiden Potentialminima (Fig. 1) des Anfangs- und Endzustandes ziemlich nahe zusammen (dadurch ändert sich gleichzeitig auch die Kernfrequenz nur wenig), so ist die Wahrscheinlichkeit groß, daß bei der Absorption bzw. Emission das Schwingungsquant seinen Wert beibehält. Wir haben also Diagonalanordnung des Bandensystems im Kantenschema mit besonderer Bevorzugung von $\Delta n = 0$ zu erwarten. Liegen sie dagegen stark gegeneinander verschoben (starke Änderung der Kernfrequenz), so wird man in den beiden Umkehrpunkten der Kernschwingung, in denen die Atome am längsten verweilen und am meisten absorbieren, nach der Ausführung des Elektronensprunges auf stark geänderte Schwingungsquanten stoßen. Wir hätten dann den Fall 2 der Reihenbevorzugung zu erwarten. Condon nimmt nun an, daß dieser Elektronensprung momentan erfolgt. Er löst deshalb die Gleichung des Oszillators (im einfachsten Fall die des harmonischen) in Winkelkoordinaten auf und setzt für die Umkehrpunkte der Schwingung die beiden Koordinaten, die des Anfangs- und die des Endzustandes, miteinander gleich. Hierdurch erhält man eine Beziehung zwischen den beiden Oszillationsquantenzahlen n' und n'', die unter anderem auch die Kernfrequenzen enthält, und die nun, als Kurve in das Kantenschema eingetragen, gewissermaßen die Kurve größter Bandenintensität darstellt. Diese Beziehung prüft der Verfasser bei den Spektren von *SiN*, *AlO*, *CO* (4. pos. Gruppe), I_2, *CN*, C^+O (1. neg. Gruppe), N_2 (2. pos. Gruppe) und N_2^+. Im allgemeinen geht die Kurve in der Tat bemerkenswert gut durch die Intensitätsmaxima der Bandenserien. Wegen Einzelheiten muß jedoch auf die Originalarbeit verwiesen werden.

§ 4. Isotopieeffekt.

Bald nach dem Erscheinen des Berichtes I, in dem der Isotopieeffekt nur kurz berücksichtigt werden konnte, behandelten zwei zusammenfassende Arbeiten den spektroskopischen Nachweis der Isotopie der Elemente ausführlicher: eine erste von Mulliken (75), der daran eine Reihe von speziellen Untersuchungen anschloß, die im folgenden noch näher besprochen werden sollen, und eine zweite von Joos (72), die in dieser Zeitschrift erschien[1]). Mit dem Hinweis auf diese beiden Arbeiten können wir uns also in den theoretischen Grundlagen des Effektes kurz fassen:

Halten wir wieder an der Dreiteilung der Molekülenergie in Elektronen-, Oszillations- und Rotationsenergie fest, so konnte ein Isotopieeffekt bei der ersteren noch nicht nachgewiesen werden, selbst dort nicht, wo die Elektronenenergie allein in Frage kommt, nämlich bei den Atomspektren. An neueren Arbeiten über den Isotopieeffekt bei Atomspektren möchten wir nur erwähnen Brunetti (69) und Jenkins (70), Arbeiten, die jedoch keine klare Entscheidung bringen. Sicher ist nur, daß hier der Isotopieeffekt an der Grenze der Meßbarkeit ($\sim 0{,}003$ A.E.) liegt. Auch die seinerzeit aufgetauchte Meinung, daß die Feinstruktur einiger Linien, z. B. die Satelliten der Quecksilberlinien, auf Isotopie zurückzuführen sei, hat sich nicht bestätigen lassen, ganz abgesehen von den theoretischen Schwierigkeiten einer solchen Deutungsmöglichkeit [Mulliken (73)].

Wenn somit ein Isotopieeffekt bei den Elektronenbewegungen noch durchaus zweifelhaft bleibt, so ist er um so sicherer jetzt bei den beiden anderen Energieanteilen erwiesen, für deren Größe die Molekülmasse mitbestimmend ist. Die Rotationsenergie — in erster Näherung Bm^2 — enthält im Faktor B das Trägheitsmoment J des Moleküls, ist also der sogenannten reduzierten Masse μ, $\left(\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_1} + \frac{1}{\mu_2}\right)$, umgekehrt proportional. In der Oszillationsenergie hingegen, $an - bn^2$, tritt diese reduzierte Masse sowohl im Faktor a auf — und zwar mit der Quadratwurzel $\sqrt{\frac{1}{\mu}}$ — als auch in b, das wieder dieser Masse umgekehrt proportional ist. Unterscheiden sich also die Atomgewichte zweier Isotopen um den Betrag $\Delta\mu_1$, so ist die dadurch bewirkte Aufspaltung bei der Rotationsenergie gegeben durch

$$\Delta\nu = \frac{\Delta\mu_1}{\mu_1^2} \cdot \mu \cdot \nu_{\text{rot}}$$

bei der Oszillationsenergie hingegen durch

$$\Delta\nu = \frac{\Delta\mu_1}{\mu_1^2}\,\mu\left(\frac{1}{2}\,an - bn^2\right).$$

Für den Nachweis ist also kleines Atomgewicht des isotopen Elementes und große reduzierte

1) S. auch Handb. d. Physik, Bd. XXII.

Masse günstig. Fig. 4 und 5, die der zitierten Arbeit von Mulliken entnommen sind, sollen andeuten, wie sich im Schaubild eines Bandenspektrums dieser Isotopieeffekt kenntlich macht. Fig. 4 gibt den Rotationseffekt für die Serien einer Bande wieder. Dieser verschwindet stets an der Nullstelle, für den umkehrenden Zweig beim wiederholten Passieren der Nullstelle also

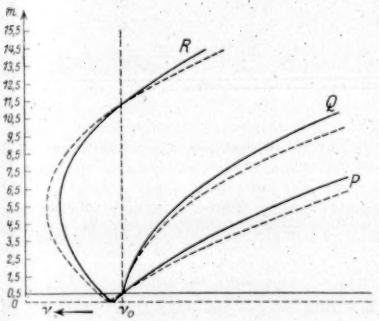


Fig. 4.

noch ein zweites Mal, während er bei den anderen Zweigen mit wachsender Quantenzahl stetig zunimmt und unter Umständen bei hohen Quantenzahlen beträchtliche Werte annehmen kann. Fig. 5 deutet den Isotopieeffekt der Oszillation bei einem Bandensystem an, dessen Aufbau die bekannte Gruppenstruktur der Cyanbanden zeigt; auch hier kann die Aufspaltung Beträge bis zu mehreren A.E. erreichen, also leicht nachweisbar sein.

Nach diesen kurzen allgemeinen Vorbemerkungen betrachten wir nun die Arbeiten, die diesen Effekt tatsächlich bestätigt haben. Der

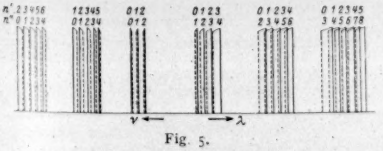


Fig. 5.

Rotationseffekt konnte an drei Spektren bisher mit Sicherheit nachgewiesen werden, nämlich beim CuH [im Bericht I bereits erwähnt], MgH [Watson und Rudnick (78)] und BO [Mulliken (75)]. Kupfer hat die beiden Isotopen Cu^{63} und Cu^{65}, Mg die drei Isotopen Mg^{24}, Mg^{25} und Mg^{26} und schließlich B die beiden B^{10} und B^{11}. Bei den Hydriden liegen nun insofern die Verhältnisse recht ungünstig, als infolge des leichten Wasserstoffatoms die Isotopieaufspaltung fast an die Grenze der Nachweisbarkeit rückt, so z. B. beim CuH. Etwas günstiger liegt der Fall bei dem leichteren Mg, wo Watson und Rudnick (78) die Aufspaltungen deutlich haben nachweisen können. Beim Oxyd BO, das einen größeren Rotationseffekt haben muß, konnte Mulliken einen solchen an Teilserien feststellen, trotzdem bis jetzt die restlose Serienordnung der Linien noch nicht gelungen ist.

Leichter gelang der Nachweis des Effektes bei den Oszillationsschwingungen, da hier an das Auflösungsvermögen der Spektrographen nicht so hohe Ansprüche gestellt werden wie bei einer Analyse der Feinstruktur. Die Verwendbarkeit geringer Dispersion hat daher auf diesem Gebiet zu vollständigeren Ergebnissen geführt. Wir beginnen mit den Kupferhalogeniden, bei denen die folgenden Molekülarten möglich sind:

$$Cu^{63}F^{19},\quad Cu^{65}F^{19};$$
$$Cu^{63}Cl^{35},\quad Cu^{65}Cl^{35},\quad Cu^{63}Cl^{37},\quad Cu^{65}Cl^{37};$$
$$Cu^{63}Br^{79},\quad Cu^{63}Br^{81},\quad Cu^{65}Br^{79},\quad Cu^{65}Br^{81}.$$
$$Cu^{63}J^{127},\quad Cu^{65}J^{127};$$

Die zu erwartende Isotopieaufspaltung ist von Mulliken berechnet worden, und zwar wurden für $\frac{\Delta\nu}{\nu_{\mathrm{osc.}}}$ die in Fig. 6 angegebenen Werte mitgeteilt, die jetzt auch durchweg experimentell bestätigt wurden. Der Nachweis beim CuJ wurde von Mulliken (75c) geführt, bei den drei anderen Verbindungen von Ritschl (214) in einer aus-

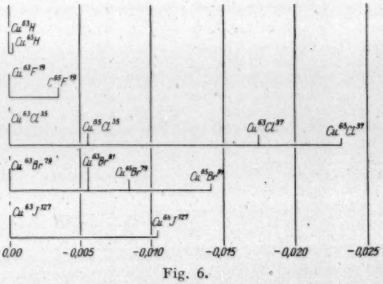


Fig. 6.

führlichen Untersuchung, die uns auch noch in anderer Beziehung beschäftigen wird. Sämtliche Spektra sind außerordentlich kantenreich und besitzen mehrere Kantensysteme. So konnte der Effekt bei CuF an drei Systemen, bei $CuCl$ an vier, bei $CuBr$ an drei und schließlich bei CuJ an fünf verschiedenen Systemen nachgewiesen werden. Ganz analog gelang der Nachweis des Isotopieeffektes auch bei drei Systemen

des *BO* [Mulliken (75b)], ferner bei *SiN* [Mulliken 75d)] und bei *SnCl* [Jevons (71)]. Bei letzterer Verbindung ist allerdings nur die Isotopie des Chlors mit Sicherheit zu erkennen, während sich die sieben Isotopen des Zinns (116, 117, 118, 119, 120, 122 und 124) wegen des etwa dreimal größeren Atomgewichtes und der dadurch bedingten geringeren Aufspaltung nur durch eine Verwaschenheit der Kanten bemerkbar machten.

Wie bereits erwähnt, hat der Isotopieeffekt bei den Bromonoxyd-Banden zum Nachweis der von der neuen Quantentheorie geforderten Halbzahligkeit der Schwingungsquanten geführt. In den Kantenformeln müßten nämlich für beide Isotopen die ν_0-Werte, die ja durch die Isotopie nicht beeinflußt werden, gleich sein. Hier zeigt sich aber eine Differenz von $\Delta\nu = 9{,}4$ bei ganzen Quantenzahlen, die erst nach der Umrechnung in halbe Quantenzahlen verschwindet. Auch für die anderen, oben erwähnten Isotopen weist Woldering (79) darauf hin, daß in keinem Fall die ganzzahlige Termformel empirisch vorzuziehen sei.

Noch in einer anderen Frage vermag die Ausmessung des Isotopieeffektes eine wichtige Entscheidung zu treffen, nämlich in der Frage nach dem Träger des Spektrums, der sich aus den Anregungsbedingungen allein nicht immer bestimmen läßt. Auch hier ist von Mulliken als erstes Schulbeispiel das *BO* angeführt worden, da nämlich die Verwendung von aktivem Stickstoff bei der Anregung des Spektrums auch das Nitrid als Träger zuließ, und erst die Isotopieaufspaltung zugunsten des Oxydes entschied [Jevons (155, 156)]. Ebenso ist bei den andern genannten Verbindungen die gemessene Isotopieaufspaltung nur mit den oben zitierten Trägern in Einklang zu bringen. Das umgekehrte Verfahren, aus der genauen Analyse des Spektrums auch auf das Vorhandensein von Isotopen zu schließen, die mit dem Massenspektrograph nicht mehr nachgewiesen werden können, ist bisher noch nicht mit Erfolg versucht worden, doch ist die Möglichkeit eines derartigen Isotopennachweises keineswegs mehr von der Hand zu weisen.

(Fortsetzung folgt.)

BESPRECHUNGEN.

F. Haber, Aus Leben und Beruf. Aufsätze, Reden, Vorträge. 8^0. VI u. 173 S. Mit einem Bildnis. Berlin, J. Springer. 1927. Geh. M. 4.80, geb. M. 5.70.

Das Bändchen enthält eine Reihe von Vorträgen und Aufsätzen, die bei verschiedenen Gelegenheiten im In- und Auslande gehalten bzw. geschrieben worden sind. Der geringere Teil befaßt sich mit dem engeren Fachgebiet des Verfassers. Meist sind allgemeinere Fragen behandelt. Es sind zwei Hauptprobleme, um die sich die Gedankenwelt dieser Seiten dreht. Der wirtschaftliche Wiederaufstieg Deutschlands und die Beziehung zum Ausland, insbesondere zu Japan, veranlaßt durch das Heimaterleben aller Deutschen nach dem Kriege und Habers eigene Reiseerlebnisse zumal in Ostasien. Eine gemeinsame Anschauungsweise umschließt beide Probleme und alles, was sonst besprochen und gestreift wird: Die kulturhistorische und wirtschaftshistorische Einsicht in die gesetzmäßigen Zusammenhänge zwischen Jugenderziehung, Unterricht, Wissenschaft, Wirtschaft und Geschichte. Politisches ist überall zwanglos vermieden; die Politik ist Haber nur das Schmieröl, die Wirtschaft aber der Dampf des internationalen Lebens.

Jeder, der den Verfasser irgendwie kennt, ist von vornherein überzeugt, daß er zu diesen Dingen etwas Eigenes zu sagen weiß, und so wird jeder, der über sein Fach hinausblicken möchte, in diesem Buch eine Fülle fesselnder, origineller und geschlossener Gedankengänge finden. Stilistisch ist zu sagen, daß es ein Vergnügen ist, einmal aus der Feder eines Physikers oder Chemikers eine so reinliche und von Natur kunstreiche Sprache zu lesen, die übrigens auch dem Humor genau den Raum zuteilt, der ihm zukommt.

Schwab.

Tagesereignisse.

Physikerkongreß in Como. Im Zusammenhang mit der Volta-Jahrhundert-Ausstellung findet im September in Como ein internationaler Physiker-Kongreß statt, zu dem sich bis jetzt folgende Staaten angemeldet haben: Schweiz, Schweden, Vereinigte Staaten von Amerika, Spanien, Rußland, Holland, Italien, England, Indien, Deutschland, Frankreich, Dänemark, Kanada, Österreich. Adresse des Sekretariats: Prof. A. Pontremoli, Mailand. Via Sacchini 34.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Ernannt: Der bisherige ord. Professor der Chemie an der Universität Frankfurt Dr. Adolf Sieverts in gleicher Eigenschaft an der Universität Jena und zum Direktor des Chemischen Instituts daselbst, der a. o. Professor an der Universität Würzburg Dr. Bruno Emmert zum ord. Professor ebenda, der ord. Professor der Mathematik an der Universität Münster Dr. Robert König in gleicher Eigenschaft an der Universität Jena, der Privatdozent für anorganische und analytische Chemie an der Universität München Dr. Eduard Zintl zum Konservator am chemischen Laboratorium, der Ingenieur-Berater der Aluminiumindustrie A.-G. in Neuhausen Dr. Bruno Bauer zum ord. Professor für angewandte Elektrotechnik an der Techn. Hochschule Zürich, Dr. M. W. Travers zum Honorarprofessor für angewandte physikalische Chemie an der Universität Bristol, Prof. Mario Giña zum Professor der Chemie am Istituto Tecnico in Melfi.

Abgelehnte Berufung: Der ord. Professor der theoretischen Physik an der Universität München Geh. Hofrat Dr. Arnold Sommerfeld hat den Ruf an die Universität Berlin als Nachfolger von Geheimrat Planck abgelehnt.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.